

Funktionelle Schichten aus Polymerbürsten

# DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Dresden

von

Dipl.-Ing. Maximilian Bernhard Schneider

geboren am 29.03.1983 in Fürstenfeldbruck

Eingereicht am 21.09.2016

Die Dissertation wurde in der Zeit vom 03.05.2010 bis 30.09.2015 an der Professur für  
Makromolekulare Chemie angefertigt.



**Den Alten zur Ehr,  
den Jungen zur Lehr**





# Danksagung

---

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während meiner Arbeit begleitet, unterstützt, gefördert und gefordert haben.

In erster Linie gilt mein Dank Prof. Dr. Rainer Jordan für die Betreuung meiner Forschungsarbeiten. Die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe hat es mir ermöglicht die erforderlichen Lösungsansätze zu formulieren und meine persönlichen Kompetenzen zu entwickeln.

Ebenso möchte ich mich bei Prof. Dr. Robert Luxenhofer für seine Unterstützung bedanken. Seine Diskussionsbereitschaft zu jeglichen Themen hat mich stets inspiriert und motiviert.

Prof. Dr. Klaus K. Unger und den Projektpartnern der Fa. Bischoff danke ich für die freundliche Zusammenarbeit und dem Bundesministerium für Wirtschaft und Energie für die Finanzierung im Rahmen des AIF-ZIM-Projekts.

Bei Dr. Hans-Georg Braun bedanke ich mich für die Einführung in die Methode des Mikro-Kontaktdruckens und dem Überlassen eines Masters zur Stempelherstellung.

Bei allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe möchte ich mich für die kollegiale und konstruktive Zusammenarbeit sowie die einmalige Arbeitsatmosphäre bedanken. Ich habe mich von Beginn an bei der „Makro“ wohlfühlt und Dresden ist schnell ein Zuhause für mich geworden.

Bei Dr. Corinna Fetsch möchte ich mich besonders bedanken, da sie mit ihrer Arbeit über Polypeptide auch den Grundstein für diese Arbeit gelegt hat.

Dr. Ihsan Amin danke ich für die Weitergabe seiner Erfahrungen im Umgang mit Oberflächen.

René Schubel danke ich für die Unterstützung bei AFM-, IR- und XPS-Messungen.

Erik Wegener danke ich für die Durchführung der Zelleexperimente sowie für die Mikroskopie- und Kameraaufnahmen.



Paul Förster (Nagelschneider-Stipendiat) danke ich für Unterstützung bei den SPR-Experimenten.

Matthias Kluge danke ich für die TGA-Messungen und seine stets zuvorkommende Unterstützung bei der Bestellung von Chemikalien und Verbrauchsmaterialien.

Ute Schulze möchte ich für die allzeit freundliche und hilfsbereite Zuarbeit aus dem Sekretariat danken.

Bei Alexander Than und Dr. Markus Löffler vom Dresden Center for Nanoanalysis möchte ich mich für die Aufnahme der REM-Bilder bedanken.

Für das Korrekturlesen der Arbeit möchte ich mich bei Dr. Martin Kipping, Dr. Martin Kirsten und Dr. Juliane Bunk bedanken.

Den Studenten David Simon, Eva Friedl, Marcus Richter, Ronny Beyer und Sebastian Dohlich danke ich für die freundliche und unkomplizierte Zusammenarbeit während der Betreuung ihrer Abschlussarbeiten.

Ebenfalls möchte ich den vielen Chemie-, Lebensmittelchemie- und Medizinstudenten danken, die ich in den Praktikumslaboren betreuen durfte. Die Arbeit mit Euch hat mir immer großen Spaß gemacht.

Bei den Mitgliedern des 1. Dresdner Forschungsstammtischs möchte ich mich für die allzeit fruchtbaren Diskussionen, Denkanstöße<sup>[1]</sup> und Ablenkungen vom Arbeitsalltag bedanken.

René Schubel, Paul Förster (Nagelschneider-Stipendiat) und Jannick Rüb danke ich für die produktive Zusammenarbeit beim Aufbau und Betrieb des Bioreaktors und Fermenters.

Zuletzt noch ein herzliches Dankeschön an meine Eltern und an meine beiden Brüder für all Ihre Unterstützung.

**Vielen Dank!**



# Inhaltsverzeichnis

---

<b>Danksagung .....</b>	<b>v</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>xiii</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretischer Hintergrund.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Selbstorganisierte Monolagen .....</b>	<b>4</b>
<b>2.2 Polymerbürsten.....</b>	<b>6</b>
2.2.1 Grafting-onto Verfahren.....	6
2.2.2 Grafting-from Verfahren .....	7
2.2.3 Self-Initiated Photografting and Photopolymerization .....	8
2.2.4 Kontrollierte radikalische Polymerisation .....	9
2.2.5 Oberflächeninitiierte Redox-Polymerisation.....	11
<b>2.3 Polypeptide .....</b>	<b>11</b>
<b>2.4 Peptide/Peptide auf Oberflächen.....</b>	<b>14</b>
<b>2.5 Proteinadsorption.....</b>	<b>15</b>
<b>2.6 Antibiofouling.....</b>	<b>16</b>
<b>2.7 Komposite .....</b>	<b>17</b>
<b>2.8 Charakterisierungsmethoden von Grenzflächen .....</b>	<b>18</b>
2.8.1 Rasterkraftmikroskopie .....	19
2.8.2 Kontaktwinkelmessungen.....	20
2.8.3 Ellipsometrie.....	21
2.8.4 Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie.....	24
2.8.5 Spektroskopische Methoden.....	25
2.8.6 Mikroskopie.....	27
2.8.7 Thermogravimetrische Analyse .....	28
2.8.8 Chromatographie .....	29
<b>3 Aufgabenstellung.....</b>	<b>31</b>
<b>4 Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>33</b>
<b>4.1 Polypeptoidbürsten auf Siliziumoxid.....</b>	<b>33</b>
4.1.1 Monomersynthese .....	33
4.1.2 Substrate.....	34
4.1.3 Silanbasierte Initiatorschichten .....	35
4.1.4 Oberflächeninitiierte Ringöffnungspolymerisation.....	36
4.1.5 Spektroskopische Nachweismethoden .....	39

4.1.6	Entwicklung der Polymerschichtdicke .....	40
4.1.7	Konsekutive Polymerisation .....	42
4.1.8	Heterogene Blockcopolymerbürsten .....	43
<b>4.2</b>	<b>Polypeptoidbürsten auf Gold-Oberflächen .....</b>	<b>44</b>
4.2.1	Substrate.....	44
4.2.2	Initiatorschicht.....	44
4.2.3	Polymerisation .....	45
<b>4.3</b>	<b>Strukturierte Polypeptoidbürsten .....</b>	<b>46</b>
4.3.1	UV-Strukturierung.....	46
4.3.2	Micro-Contact-Printing.....	47
4.3.3	Funktionalisierung .....	51
<b>4.4</b>	<b>Bioadsorption.....</b>	<b>57</b>
4.4.1	Proteinadsorption.....	57
4.4.2	Zelladhäsion .....	59
4.4.3	Zelladhäsion auf strukturierten Polypeptoidbürsten .....	62
<b>4.5</b>	<b>Kompositschichten .....</b>	<b>66</b>
4.5.1	Kationische Polymerbürsten .....	66
4.5.2	Quellverhalten der kationischen Polymerbürsten .....	67
4.5.3	Nanopartikeleinlagerung.....	69
4.5.4	Calcinierung.....	73
4.5.5	Strukturierte Kompositschichten .....	74
<b>4.6</b>	<b>Core-Shell-Partikel .....</b>	<b>78</b>
4.6.1	Mikropartikel.....	79
4.6.2	Redox-Polymerisation auf planaren Substraten .....	81
4.6.3	Redox-Polymerisation auf Partikeln.....	83
4.6.4	Redox-Polymerisation von 4-Vinylpyridin .....	86
4.6.5	ATRP-Funktionalisierung der Mikropartikel.....	87
4.6.6	Si-CuCRP auf Partikeln.....	89
4.6.7	Nanopartikeleinlagerung.....	90
4.6.8	Calcinierung.....	94
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>97</b>
<b>6</b>	<b>Summary.....</b>	<b>101</b>
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil .....</b>	<b>105</b>
<b>7.1</b>	<b>Geräte und Hilfsmittel .....</b>	<b>106</b>
7.1.1	AFM, AFM/Raman-Spektroskop.....	106
7.1.2	Ellipsometer .....	106
7.1.3	Rasterelektronenmikroskop (REM) .....	107

7.1.4	Infrarotspektroskopie (IR) .....	107
7.1.5	Thermogravimetrische Analyse (TGA).....	107
7.1.6	Kontaktwinkelmessung.....	108
7.1.7	Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie.....	108
7.1.8	UV-Lampen .....	108
7.1.9	Zentrifuge .....	109
<b>7.2</b>	<b>Chemikalien .....</b>	<b>109</b>
<b>7.3</b>	<b>Silicapartikel.....</b>	<b>110</b>
<b>7.4</b>	<b>Monomersynthese .....</b>	<b>110</b>
<b>7.5</b>	<b>SIPGP.....</b>	<b>111</b>
<b>7.6</b>	<b>Oberflächeninitiierte Ringöffnungspolymerisation.....</b>	<b>112</b>
<b>7.7</b>	<b>Kontrollierte radikalische Polymerisation .....</b>	<b>112</b>
7.7.1	SI-CuCRP auf planaren Substraten .....	112
7.7.2	SI-CuCRP auf kommerziellen Partikeln .....	112
7.7.3	Si-CuCRP auf gesinterten und refunktionalisierten Partikeln.....	113
<b>7.8</b>	<b>Cer(IV)-initiierte Redox-Polymerisation .....</b>	<b>113</b>
7.8.1	Redox-Polymerisation auf planaren Substraten .....	113
7.8.2	Redox-Polymerisation auf Partikeln.....	114
<b>7.9</b>	<b>Substrate .....</b>	<b>115</b>
<b>7.10</b>	<b>APS-Schicht .....</b>	<b>115</b>
<b>7.11</b>	<b>SAMs auf Gold.....</b>	<b>116</b>
<b>7.12</b>	<b>Fluoreszenzmarkierung .....</b>	<b>116</b>
7.12.1	Funktionalisierung mit Dansylchlorid .....	116
7.12.2	Funktionalisierung mit Cy5 und Orgeon Green .....	117
<b>7.13</b>	<b>PDMS-Stempel für Micro-Contact-Printing .....</b>	<b>117</b>
<b>7.14</b>	<b>UV-Lithographie .....</b>	<b>117</b>
<b>7.15</b>	<b>Micro-Contact-Printing.....</b>	<b>118</b>
<b>7.16</b>	<b>Zellexperimente .....</b>	<b>118</b>
<b>7.17</b>	<b>Nanopartikel Einlagerung.....</b>	<b>119</b>
7.17.1	Planare Substrate .....	119
7.17.2	Nanopartikeleinlagerung bei Core-Shell-Partikeln .....	119
<b>7.18</b>	<b>Calcinierung.....</b>	<b>120</b>
<b>Publikationen.....</b>		<b>123</b>
<b>Konferenzbeiträge.....</b>		<b>125</b>
<b>Literaturverzeichnis .....</b>		<b>127</b>





# Abkürzungsverzeichnis

---

<b>A</b>	AAm AAPTAC ACN AETAC AFM APS APTES APTMS ATR ATRP  AUDT a.u.	Acrylamid (3-Acrylaminoethyl)trimethylammoniumchlorid Acetonitril [2-(Acryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid Atomic Force Microscope (Rasterkraftmikroskop) Aminopropylsilan Aminopropyltriethoxysilan Aminopropyltrimethoxysilan attenuated total reflection (abgeschwächte Totalreflexion) atom transfer radical polymerization (radikalische Atom-Transfer Polymerisation) 11-Amino-1-undecanethiol arbitrary units (beliebige Einheit)
<b>B</b>	BIBB BN b.E.	$\alpha$ -Bromoisobutyryl bromide Benzonitril beliebige Einheit
<b>C</b>	CAN CAS CNT Cy5 c	Cer(IV)-ammoniumnitrat Cer(IV)-ammoniumsulfat carbon nanotube (Kohlenstoff Nanoröhrchen) Fluoreszenzfarbstoff Konzentration
<b>D</b>	DCM DMF DRIFTS DTBU d Đ $\Delta$ (delta)	Dichlormethan Dimethylformamid diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy Bis[2-(2-bromoisobutyryloxy)undecyl]disulfid Schichtdicke Dispersität Phasenverschiebung
<b>E</b>	EDX  EtOH	energy-dispersive X-ray spectroscopy (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) Ethanol
<b>F</b>	Fa. FBS	Firma fetal bovine serum (fötales Kälberserum)
<b>G</b>	$g_n$ GPC	Normalfallbeschleunigung Gel-Permeations-Chromatographie
<b>H</b>	HAc HCl HF HPLC	Essigsäure Chlorwasserstoff, Salzsäure Fluorwasserstoff, Flusssäure high performance liquid chromatography (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
<b>I</b>	IR ISC IUPAC	Infrarot intersystem crossing (Übergang von Anregungszuständen) International Union of Pure and Applied Chemistry

<b>L</b>	LB	Langmuir-Blodgett
	$\lambda$ (lambda)	Wellenlänge
	$\lambda_{em,max}$	Wellenlänge der höchsten Emmission
<b>M</b>	METAC	[2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid
	MMA	Methylmethacrylat
	$\mu$ CP	Micro-Contact-Printing
<b>N</b>	N	Anzahl der Teilchen
	nBuGly	N-substituiertes Butylglycin
	NCA	N-Carboxyanhydrid
	NHS	N-Hydroxysuccinimid Ester
	NMP	nitroxide mediated polymerization
	NNCA	N-Substituierte N-Carboxyanhydride
	NP	Nanopartikel
	n	Stoffmenge
	$n$	Kettenlänge, Anzahl der Wiederholungseinheiten
	NP	Nanopartikel
<b>P</b>	PBS	phosphate buffered saline (phosphatgepufferte Salzlösung)
	PDMAEMA	Poly(2-Dimethylamino-ethylmethacrylate)
	PDMS	Poly(Dimethylsiloxan)
	PEG	Polyethylenglykol
	PEO	Polyethylenoxid
	PHPMA	Poly(2-Hydroxypropylmethacrylat)
	PMMA	Poly(Methylmethacrylat)
	PMT	photomultiplier tube (Photomultiplier)
	POI	Polypeptoid
	PS	Polystyrol
	PSar	Polysarkosin
	PTFE	Poly(Tetrafluorethylen), Teflon®
	P4VP	Poly(4-Vinylpyridin)
	$\pi$ (pi)	Kreiszahl, $\pi = 3,141592653$
	$\Psi$ (psi)	Amplitudenverhältnis, ellipsometrischer Parameter
<b>R</b>	RAFT	reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization (Reversible Additions-Fragmentierungs Kettenübertragung)
	Redox	Reduktion-Oxidation
	REM	Rasterelektronenmikroskopie
	RZB	relative Zentrifugalbeschleunigung
<b>S</b>	SAM	self-assembled monolayer (selbstorganisierende Monolage)
	Sar	Sarkosin, N-Methylglycin
	SEC	size exclusion chromatography (Größenausschlusschromatographie)
	SI-CuCRP	surface-initiated Cu(0) mediated controlled radical polymerization (oberflächeninitiierte Cu(0) vermittelte kontrollierte radikalische Polymerisation)
	SIPGP	self-initiated photografting and photopolymerization (selbstinitiierte Photopropfungspolymerisation)
	SI-ROP	Surface-induced ring-opening polymerization (Oberflächeninduzierte Ringöffnungspolymerisation)

	SOS	sphere-on-sphere
	SPR	surface plasmon resonance spectroscopy (Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie)
	$S_0$	Singulettzustand
	$S_1$	angeregter Singulettzustand
	$\sigma$ (sigma)	Pfropfungsdichte
	$\sigma_{N,max}$	maximale Pfropfungsdichte
	$\sigma_{n,max}$	maximale molare Pfropfungsdichte
	$\sigma_L$	Oberflächenspannung
	$\sigma_S$	Oberflächenenergie
	$\sigma_{LS}$	Grenzflächenenergie
<b>T</b>	TEA	Triethylamin
	TEM	transmission electron microscopy (Transmissionselektronenmikroskopie)
	TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy
	TGA	Thermogravimetrische Analyse
	THF	Tetrahydrofuran
	t	Zeit, Polymerisationszeit
	$T_1$	Triplet-Zustand
	$\theta$ (theta)	Kontaktwinkel
<b>U</b>	UV	Ultraviolett
<b>V</b>	Vis	visible light (sichtbares Licht)
	4VP	4-Vinylpyridin
	vol%	Volumenprozent
<b>W</b>	WBB	Wasserstoffbrückenbindungen
	wt%	Gewichtsprozent
<b>X</b>	XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)

Die Benennung und Abkürzung der Elemente des Periodensystems und der Chemikalien wurde nach den Regeln der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) durchgeführt.<sup>[2]</sup>

Alle angegebenen Einheiten entsprechen dem internationalen Einheitensystem (SI-System).



# Funktionelle Schichten aus Polymerbürsten

## 1 Einleitung

Wir kommen in unserem täglichen Leben mit vielen Objekten in Kontakt, bei denen vor allem die Oberflächeneigenschaften die Funktion definieren. Antihaftbeschichtete Bratpfannen oder wasserabweisende Funktionskleidung wären ohne die gezielte Kontrolle von Oberflächeneigenschaften nicht möglich. Dabei kann sowohl über physikalische als auch chemische Parameter Einfluss auf die Oberfläche genommen werden.

Der sogenannte Lotuseffekt beruht z. B. hauptsächlich auf der Topographie und somit auf den physikalischen Eigenschaften einer Oberfläche.<sup>[3-5]</sup> Nanoskalige Spitzen, Säulen oder Noppen vermitteln eine Oberflächenrauigkeit aus der Mikro- und Nanometerskala und verhindern damit die Anhaftung von Staubpartikeln sowie die Benetzung mit Wasser und sorgen somit für eine selbstreinigende Oberfläche.<sup>[6]</sup>



**Abb. 1.1 a) abperlender Wassertropfen auf einem Lotus Blatt, b) antihaftbeschichtete Bratpfanne mit Spiegelei, c) formstabile Kontaktlinse**

Die Beschichtung von Kochgeschirr mit Poly(tetrafluorethylen) (PTFE) folgt dagegen der Idee, eine chemisch inerte und stark hydrophobe Oberfläche zu erzeugen, die kein Anhaften von organischem Material zulässt und somit ein Festbacken des Bratgutes verhindert.<sup>[7]</sup>

Kontaktlinsen werden hingegen mit einer sehr hydrophilen Beschichtung versehen, die durch eine gute Benetzbarkeit mit Wasser das Unterspülen der Linse mit Tränenflüssigkeit sicherstellen und somit die Adsorption von Biomolekülen verhindern soll.<sup>[8]</sup>

Die Fähigkeit, die Oberflächeneigenschaften gezielt zu modifizieren ist somit für eine Vielzahl technischer Anwendungen in den Bereichen Biotechnologie,<sup>[9]</sup> der Lebensmittelindustrie<sup>[10]</sup> sowie der Biomedizin<sup>[11]</sup> von grundlegender Bedeutung.

Bei der Entwicklung von Biomaterialien<sup>[12]</sup> spielt das Adsorptions- und Denaturierungsverhalten von Proteinen eine entscheidende Rolle.<sup>[13]</sup> Es handelt sich dabei um eine Schlüsseleigenschaft für die Biokompatibilität und das Biofouling-Verhalten der Materialien.

Dabei unterscheiden sich die Anforderungen an die Oberflächenmodifikation je nach Anwendung. Da Biofouling zu verminderter Leistung, kürzeren Standzeiten und einem erhöhten Infektionsrisiko führen kann, muss die Adsorption von biologischem Material bei Wasserfahrzeugen,<sup>[14]</sup> Filtrationsprozessen<sup>[12,15]</sup> und biomedizinischen Anwendungen möglichst vollständig verhindert werden. Andererseits müssen Gerüstmaterialien für gezielte Gewebezüchtungen eine Proteinadsorption und später eine Zelladhäsion begünstigen, um einen sogenannten „guided tissue regeneration process“ zu ermöglichen.<sup>[16,17]</sup> Für sensorische Anwendungen ist es dagegen nötig, lediglich eine definierte Adsorption von ausgewählten Proteinen oder Biomolekülen zu erreichen.<sup>[18]</sup>

Um eine vollständige Abschirmung des Grundmaterials zu erlangen, reichen bereits sehr dünne Schichten aus. Daher eignen sich definierte Polymerschichten hervorragend, um gewünschte Eigenschaften auf einem beliebigen Material zu realisieren. Die Polymerchemie bietet auf der Suche nach einer geeigneten Beschichtung eine nahezu unerschöpfliche Vielfalt an Möglichkeiten. Durch gezielte Auswahl des Monomers und anschließender Modifikation oder durch Einführung von funktionellen Gruppen lassen sich nahezu alle gewünschten Oberflächeneigenschaften realisieren.

## 2 Theoretischer Hintergrund

Die Synthese von oberflächengebundenen Polymeren unterliegt einigen Beschränkungen, bietet aber auch gewisse Vorteile gegenüber dem klassischen Arbeiten mit Polymeren in Substanz. Ein großer Vorteil liegt darin, dass Fremdionen, Monomer- und Lösemittelreste sowie Staub- und Schmutzpartikel durch einfaches Spülen mit unterschiedlichen Lösemitteln oder mit Hilfe eines Ultraschallbades von den Substraten entfernt werden können. Für das Aufreinigen von Polymerlösungen sind dagegen aufwändige Verfahren wie Filtration, wiederholtes Ausfällen oder Dialyse nötig.

Die größte Herausforderung im Umgang mit gepfropften Polymeren ist sicherlich die geringe Stoffmenge an gepfropftem Polymer. Die maximale Dichte von aktiven Gruppen auf der Oberfläche und somit die maximal erreichbare Pfropfungsdichte entspricht der engen Packung von Kohlenstoffketten und wird in der Literatur mit  $\sigma_{N,max} = 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  angegeben.<sup>[19]</sup> Molar betrachtet stehen also maximal  $\sigma_{n,max} = 8,30 \cdot 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$  aktive Gruppen zur Reaktion zur Verfügung. Hieraus ist ersichtlich, dass die Oberflächenchemie immer im Überschuss zu den vorhandenen Gruppen auf der Oberfläche stattfindet, da stöchiometrische Stoffmengen bei durchschnittlichen Substratgrößen von 1 - 2 cm<sup>2</sup> praktisch nicht abgemessen werden können.

Aus dem gleichen Grund scheiden auch viele etablierte Charakterisierungsmethoden für Polymere aus. Thermogravimetrische Analysen (TGA) und chromatographische Methoden, wie die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) benötigen einige Milligramm Probensubstanz um verlässliche Messwerte zu erzielen. Eine Beispielrechnung soll veranschaulichen, welche Probenfläche nötig wäre, um nur 1 mg Polymerbürsten zu erhalten:

Dafür werden folgende Annahmen getroffen:

- Es wird von der oben genannten maximalen Pfropfungsdichte<sup>[19]</sup> ausgegangen und eine 100 %ige Initiator-Effizienz angenommen.
- Für das in dieser Arbeit beschriebene Polymersystem gilt, dass die Gesamtlänge der Wiederholeinheit gleich der Länge einer Peptidbindung ist, die aus der Literatur mit etwa 0,4 nm bekannt ist.<sup>[20]</sup> Bei einer Schichtdicke von 40 nm folgt daher ein Polymerisationsgrad von  $n = 100$  für ideal gestreckte Bürsten.
- Die molare Masse einer Sarkosin-Monomereinheit beträgt:  $M_M = 71 \text{ g/mol}$   
Die einzelnen Propfungspunkte tragen demnach Polymerketten einer mittleren Molmasse von  $M_P = 7100 \text{ g/mol}$ .

Um eine Probenmenge von 1 mg zu erhalten wird daher folgende Stoffmenge der

beschriebenen Polymerbürsten benötigt:  $n = \frac{m}{M} = \frac{1}{7100} \frac{\text{mg}}{\text{g/mol}} = \frac{0,001}{7100} \frac{\text{g}}{\text{g/mol}} = 1,41 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$

Diese findet sich auf einer Fläche von:  $A = \frac{n}{\sigma_{n,\text{max}}} = \frac{1,41 \cdot 10^{-7}}{8,30 \cdot 10^{-10}} \frac{\text{mol}}{\text{mol/cm}^2} \approx 170 \text{ cm}^2$

Dies entspricht einem quadratischen Substrat mit einer Seitenlänge von 13 cm, auf dem ideale Bürsten synthetisiert werden müssen, was im Labormaßstab nur selten möglich ist. Zudem liegen die Pfropfungsdichten in der Praxis meist unter dem theoretischen Wert,<sup>[21,22]</sup> so dass mit noch größeren Flächen gerechnet werden muss.

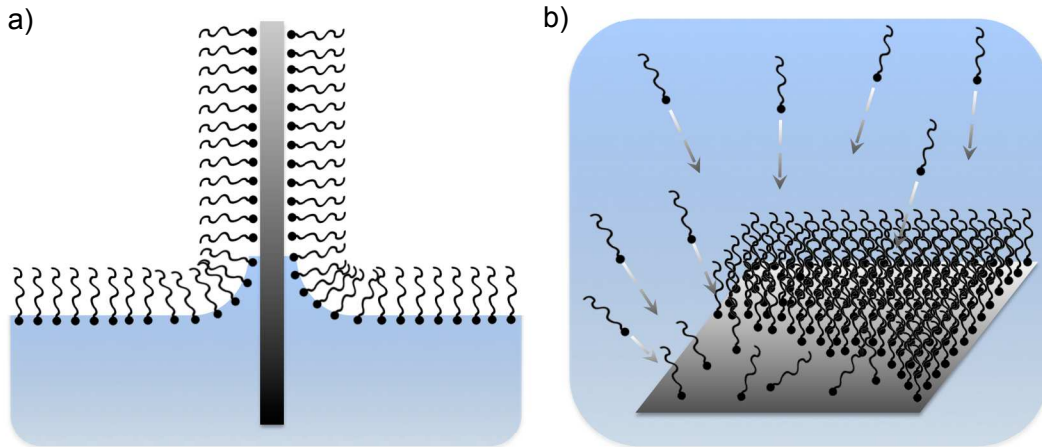
Bedenkt man die geringen Stoffmengen, so ist der Einfluss, den oberflächengebundene Moleküle auf die Substrateigenschaften haben, umso bemerkenswerter.

## 2.1 Selbstorganisierte Monolagen

Bereits zu Beginn des letzten Jahrhunderts experimentierte Langmuir mit monomolekularen Ölfilmen auf Wasseroberflächen,<sup>[23]</sup> welche anschließend durch Blodgett auf unterschiedlichen Substraten abgeschieden wurden.<sup>[24,25]</sup> Diese sogenannten Langmuir-Blodgett (LB) -Filme bestehen aus physisorbierten Molekülen und werden durch ein *dip-coating* Verfahren in einer oder mehreren Lagen abgeschieden.<sup>[26]</sup> Da die Moleküle aber nicht fest mit der Oberfläche verbunden sind, ist die Schicht nicht sehr stabil und kann leicht in einen ungeordneten Zustand übergehen.<sup>[27]</sup> Ein paar Jahre später berichtete Bigelow et al. über die Abscheidung geordneter Schichten aus polaren organischen Molekülen auf polierten Oberflächen.<sup>[28]</sup> Es wurde gezeigt, dass dieser Adsorptionsprozess im Gegensatz zu LB-Filmen in Lösung stattfindet und nicht auf der Abscheidung eines unlöslichen Films an der Phasengrenzfläche beruht. Da sich diese geordneten, molekularen Monolagen spontan ausbilden, spricht man von selbstorganisierten Monolagen (*self-assembled monolayer*, SAM).<sup>[29]</sup> Durch die Einführung einer reaktiven Kopfgruppe ist es möglich die gebildeten Monolagen kovalent an die Oberfläche zu binden und dadurch zu stabilisieren.<sup>[30]</sup>

In Abb. 2.1 ist die Ausbildung von Monolagen durch das *dip-coating* Verfahren nach Langmuir-Blodgett und die Abscheidung einer Monolage von Molekülen aus einer Lösung schematisch dargestellt.





**Abb. 2.1 Schematische Darstellung der Ausbildung von Monolagen durch a) Dip-Coating Verfahren nach Langmuir-Blodgett<sup>[26]</sup> und b) Abscheidung einer Monolage von Molekülen aus Lösung wie von Bigelow beschrieben<sup>[28]</sup>**

Der Aufbau von SAM-bildenden Molekülen gliedert sich in drei Teile. Die Kopfgruppe definiert das Anbindungsverhalten und wird passend zur verwendeten Oberfläche ausgewählt. Für Metall- oder Halbmetalloxidschichten, wie z. B. nativ oxidiertes Silizium, eignen sich Alkoxy- oder Chlorsiloxane für eine Chemisorption.<sup>[31]</sup> Diese reagieren mit den Silanolgruppen an der Oberfläche und bilden eine kovalente Anbindung aus. Für Edelmetalloberflächen, wie Gold, Silber und Platin, aber auch für verschiedene Halbleiter, eignen sich Thiol- oder Disulfidgruppen. Die Metalloberfläche geht dabei eine stabile Bindung mit der Schwefelfunktion ein.<sup>[27,32]</sup>

Am gegenüberliegenden Molekülterminus kann eine funktionelle Gruppe eingesetzt werden. Weit verbreitet sind hierbei Aminfunktionen, aber auch Hydroxy-, Carbonyl-, Glycidyl- oder Vinylgruppen.

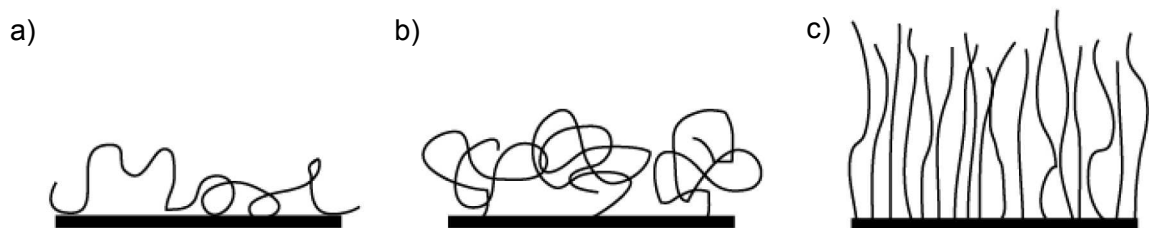
Verbunden werden diese beiden Gruppen durch einen Spacer. Dieser besteht meistens aus einer Alkylkette und sorgt für die Ausbildung einer geordneten Schicht. Die Triebkraft für die Anordnung der Moleküle entgegen der Entropie findet sich in den Van-der-Waals-Kräften, die zwischen den geordneten Molekülen wirken. Da diese nur wenige kcal pro Alkyleinheit betragen, muss die Kette ausreichend lang sein, damit sich eine geordnete Schicht ausbilden kann.<sup>[33]</sup> Es wurde experimentell gezeigt, dass bei Raumtemperatur erst ab einer Kettenlänge von  $n = 10$  geordnete Schichten entstehen.<sup>[34,35]</sup>

Statt einer Alkylkette können auch aromatische Systeme eingesetzt werden. Gut geeignet sind hierfür Biphenyle, die durch intermolekulare  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen ebenfalls zu geordneten Schichten führen und zudem über einen Elektronenstrahl vernetzt werden können, was zu einer zusätzlichen Stabilisierung der Schicht führt.<sup>[36,37]</sup>

Die Ausbildung von SAMs stellt demnach einen sehr einfachen Prozess dar, um geordnete und stabile Oberflächenbeschichtungen mit definierten chemischen Funktionen auszubilden.

## 2.2 Polymerbürsten

Um eine höhere Stabilität von Polymerschichten zu erreichen, werden diese auf dem Substrat nicht nur physisorbiert, sondern auch kovalent an der Oberfläche gebunden. Dies wird dadurch realisiert, dass reaktive Gruppen durch spezifische Modifikation auf die Oberfläche gebracht werden, die als Ankerpunkte der Polymerketten dienen können. Dabei können entweder mehrere Ankerpunkte über die Polymerkette verteilt vorliegen, was zu einer ungeordneten Anhaftung im sogenannten Pfannkuchen- (engl.: *pancake*) Regime führt, oder lediglich ein einzelner, meist endständiger Ankerpunkt vorhanden sein. Bei letzterem entscheidet die Pfropfungsdichte über die Konformation der oberflächengebundenen Polymerketten. Ist der Abstand zwischen zwei Ankerpunkten größer oder gleich dem hydrodynamischen Radius der oberflächengebundenen Polymerketten, so nehmen sie die entropisch günstigste Form eines ungeordneten Knäuels an. Hier spricht man von einem *mushroom*- oder Pilzregime. Bei zunehmender Pfropfungsdichte wechselwirken die Polymerketten stärker miteinander und verstrecken sich immer weiter von der Oberfläche weg.<sup>[38,39]</sup> Dadurch steigt die Ordnung der Polymerketten und die Schichtdicke nimmt zu. Liegen die Pfropfungspunkte so nahe aneinander, dass alle Polymerketten senkrecht zur Oberfläche verstreckt sind, werden Sie als Bürsten bezeichnet.<sup>[40]</sup>



**Abb. 2.2 Bei gleichem Polymerisationsgrad bilden sich bei unterschiedlichen Pfropfungsdichten verschiedene Konformationen aus: a) *pancake regime* bei geringer Pfropfungsdichte, b) *mushroom regime* bei mittlerer Pfropfungsdichte c) *brush regime* bei hoher Pfropfungsdichte**

Das Erreichen einer hohen Pfropfungsdichte ist demnach ebenso erstrebenswert wie ein hoher Polymerisationsgrad. Nur durch das Zusammenspiel dieser beiden Parameter kann eine Beschichtung mit hoher Schichtdicke und guter Abschirmung erreicht werden.

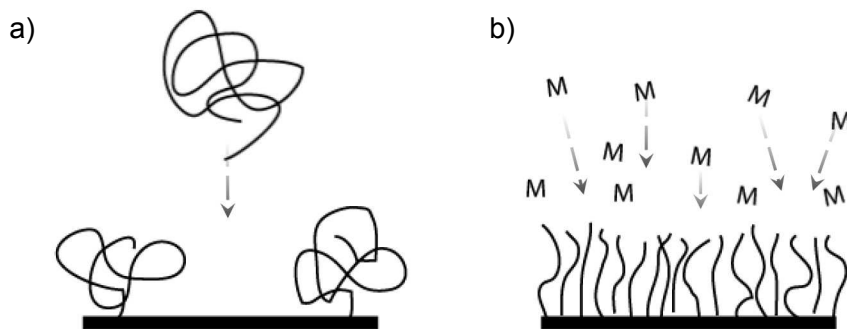
### 2.2.1 Grafting-onto Verfahren

Das Aufbringen von Polymerketten kann entweder nach dem „*grafting-onto*“ oder dem „*grafting-from*“ Verfahren erfolgen. Beim *grafting-onto* Verfahren werden zuvor synthetisierte Polymerketten, die entsprechende Ankergruppen tragen, mit der Oberfläche in Kontakt

gebracht und reagieren mit den dort vorhandenen Oberflächenfunktionen. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass die Polymerketten mit definierten Molmassenverteilungen hergestellt und vor dem Aufbringen auf die Oberfläche charakterisiert werden können. Allerdings lassen sich mit dieser Methode nur begrenzte Schichtdicken erzielen.<sup>[41]</sup>

Dies liegt daran, dass Polymerketten, die auf der Oberfläche anhaften, die Polymerkonzentration auf der Oberfläche stark erhöhen. Dadurch wird die Diffusion nachfolgender Ketten erschwert. Außerdem behindern sie die nachfolgenden Ketten sterisch und verdecken mögliche Ankerpunkte.<sup>[42]</sup>

Zur Erhöhung der Pflanzungsdichte und damit auch der Schichtdicke müsste zusätzlich Energie für die Entropieabnahme durch die Verstreckung der Bürsten aufgebracht werden. Dem gegenüber steht energetisch aber nur die Enthalpie für die Knüpfung der Oberflächenbindung.<sup>[43]</sup> Da dieser Wert meist sehr gering ist, ist der gesamte Vorgang thermodynamisch gehindert.



**Abb. 2.3 a) Beim *grafting-onto* Verfahren werden zuvor synthetisierte Polymerketten auf die Oberfläche gepfropft b) beim *grafting-from* Verfahren bilden sich Polymerketten durch die Reaktion von Monomer mit oberflächengebundenen aktiven Kettenenden aus**

## 2.2.2 Grafting-from Verfahren

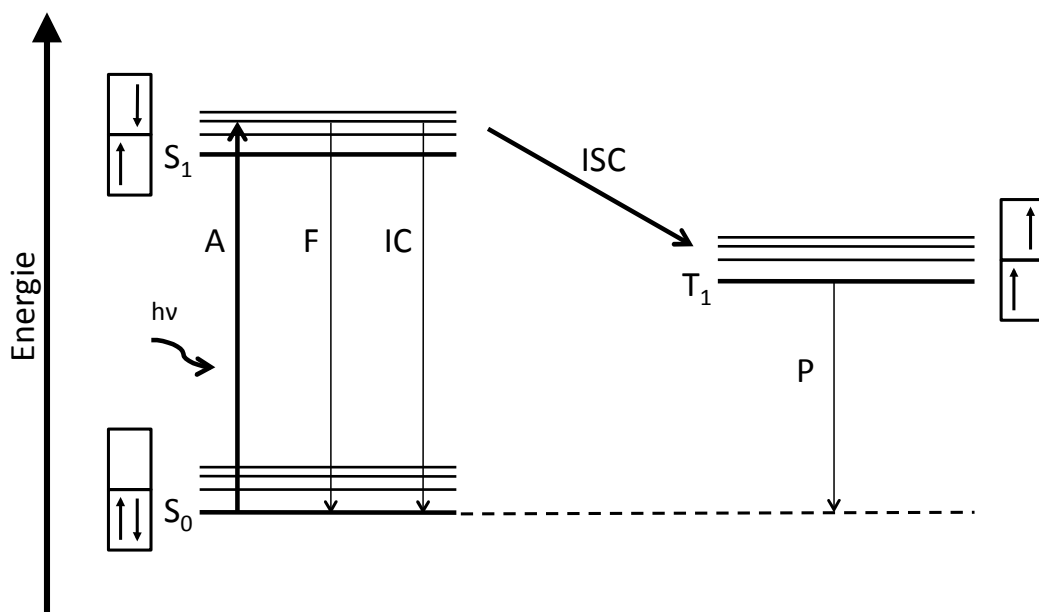
Beim „*grafting-from*“ Verfahren werden Initiatoren auf der Oberfläche gebunden und die Polymerketten *in situ* von der Oberfläche weg polymerisiert. Dadurch tritt nur eine sehr geringe sterische Hinderung auf und die Polymerketten wachsen von Anfang an im Bürstenregime auf. Dieses Verfahren erzielt höhere Pflanzungsdichten und ermöglicht eine bessere Abschirmung der Oberfläche sowie höhere Schichtdicken.<sup>[44]</sup> Allerdings sind auch einige Einschränkungen zu beachten. Da es sich um eine Zwei-Phasen-Reaktion handelt, wird die Diffusion von Monomer zu den aktiven Kettenenden behindert. Gleichzeitig werden Seiten- und Abbruchreaktionen durch die hohe Konzentration an aktiven Kettenenden auf der Oberfläche begünstigt. Daher ist beim *grafting-from* mit einer breiteren Molmassenverteilung im Vergleich zu einer Lösungspolymerisation zu rechnen.<sup>[40]</sup> Bei der Auswahl der Polymerisationsverfahren sind allerdings Grenzen gesetzt. Dennoch wurden viele bekannte Verfahren wie radikalische, kontrolliert radikalische, anionische und

kationische sowie ringöffnende Polymerisation bereits zur Herstellung von Polymerbürsten herangezogen.<sup>[45]</sup>

Drei ausgewählte werden in den nun folgenden Kapiteln näher beschrieben.

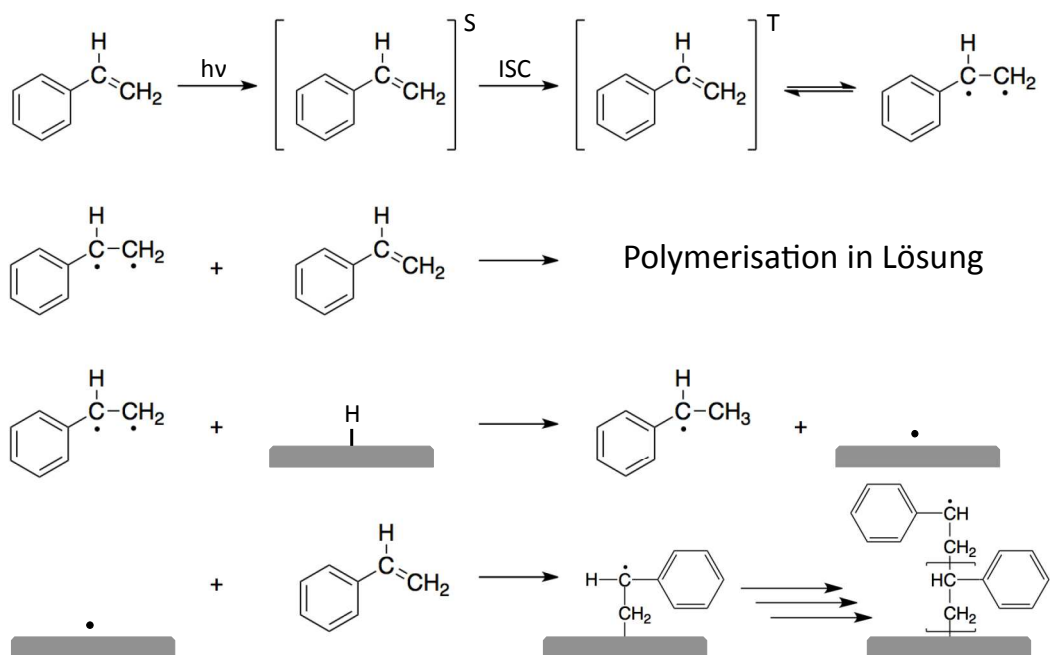
### 2.2.3 Self-Initiated Photografting and Photopolymerization

Das Verfahren der selbstinitiierten Photopropfungspolymerisation (engl.: *self-initiated photografting and photopolymerization*, SIPGP) stellt ein Beispiel für eine radikalische Oberflächenpolymerisation dar und ist für nahezu alle vinylischen Monomere anwendbar.<sup>[46]</sup> Hierfür wird ein Substrat in eine hochkonzentrierte Monomerlösung oder das unverdünnte Monomer getaucht und mit UV-Licht der Wellenlänge 350 nm bestrahlt. Wie in Abb. 2.4 gezeigt, wird das Monomer durch die Strahlung in einen Triplett-Zustand angeregt, der energiereich genug ist, um ein Wasserstoffradikal von der Oberfläche des Substrats zu abstrahieren.



**Abb. 2.4 Jablonski-Diagramm zur Triplettbildung. Anregung durch Photonenadsorption (A) zu Zustand  $S_1$  und anschließendem „intersystem crossing“ (ISC) zum Triplett-Zustand  $T_1$**

Dies erzeugt ein freies Radikal auf der Oberfläche, welches eine radikalische Polymerisation starten kann.<sup>[47]</sup> Durch die fortlaufende Erzeugung weiterer Radikale auf der Oberfläche nimmt die Pflropfungsdichte zu und es bildet sich eine dichte Schicht aus Polymerbürsten. Der gesamte Prozess ist in Abb. 2.5 am Beispiel des Styrols gezeigt.



**Abb. 2.5 Reaktionsschema der SIPGP mit Styrol als Monomer**

Im weiteren Verlauf erfolgt die Radikalbildung auch auf bereits gepfropftem organischen Material. Dies führt zum einen zu einer stetigen Erhöhung der Schichtdicke, zum anderen aber auch zu einer Veränderung des linearen Charakters der Polymerbürsten. Wird die Probe noch länger der UV-Strahlung ausgesetzt, so können die Polymerbürsten bei bestimmten Wellenlängen auch angegriffen und wieder gespalten werden, was wiederum zu einer Verringerung der Schichtdicke führen kann.<sup>[199]</sup>

#### 2.2.4 Kontrollierte radikalische Polymerisation

Bei einer radikalischen Polymerisation handelt es sich um eine Reaktion, die durch ihre Unempfindlichkeit gegen Verunreinigungen und Wasser in technischen Prozessen für ein breites Spektrum an Monomeren verwendet wird. Die hohe Reaktivität der aktiven Kettenenden führt aber zu vielfältigen Nebenreaktionen wie Kettenübertragungen und Abbruchreaktionen. Dies hat eine breite Molmassenverteilung und einen hohen Anteil an verzweigten Molekülen zur Folge.

Eine Lösung dieses Problems lieferten Otsu und Yoshida,<sup>[48]</sup> die durch den Einsatz eines sogenannten Iniferters erstmals eine Kontrolle über die radikalische Polymerisation erlangten. Der Begriff „*Iniferte*“ setzt sich aus „*initiator*“, „*transfer agent*“ und „*terminator*“ zusammen und beschreibt die Wirkungsweise dieser Methode. Der Iniferte bindet reversibel an ein aktives Kettenende und setzt somit ein chemisches Gleichgewicht vor die eigentliche Propagationsreaktion. Liegt das Gleichgewicht auf der Seite der deaktivierten Spezies, wird die Konzentration der Radikale drastisch gesenkt. Darunter leidet zwar das Kettenwachstum

und somit die gesamte Polymerisationsgeschwindigkeit, da jedoch die Terminierungsreaktionen in zweiter Ordnung von der Radikalkonzentration abhängen, werden diese noch signifikanter abgeschwächt.

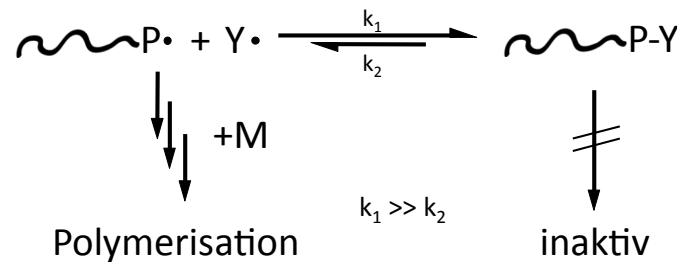


Abb. 2.6 Funktionsprinzip der kontrollierten radikalischen Polymerisation

Basierend auf diesem Prinzip wurden in der Zwischenzeit verschiedene Methoden zur Kontrolle einer radikalischen Reaktion entwickelt. Bei der *reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerisation* (RAFT) wird die Konzentration der aktiven Kettenenden durch eine reversible Kettenübertragung an einen sogenannten RAFT-Agenten gedrosselt. Hierfür eignen sich Thiocarbonyle wie Dithioester, Di- und Trithiocarbamate sowie Xanthate.<sup>[49]</sup>

Bei der *nitroxide-mediated polymerization* (NMP) reagiert die aktive Spezies reversibel mit einem Nitroxid, wie z. B. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy (TEMPO). Dadurch wird die Konzentration der aktiven Kettenenden reduziert und Nebenreaktionen unterdrückt, was zu einer deutlichen Reaktionskontrolle führt.<sup>[50]</sup>

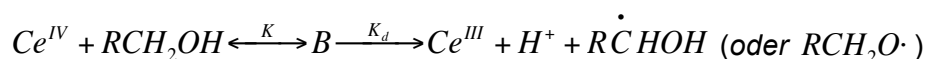
Eine weitere Methode stellt die von Matyjaszewski<sup>[51]</sup> und Sawamoto<sup>[52]</sup> beschriebene *atom transfer radical polymerization* (ATRP) dar. Hierbei übernimmt diese Aufgabe ein Übergangsmetallatom, welches mit einem Alkylhalogenid in einem Redox-Gleichgewicht steht. Das System oxidiert das aktive Kettenende und deaktiviert es dadurch. Durch anschließende Reduktion des Alkylhalogenids werden erneut ein Alkylradikal und ein Halogenid-Metallkomplex gebildet. Die sogenannte „schlafende Spezies“ wird also wieder aktiviert, so dass ein Kettenwachstum stattfinden kann.

Mit Hilfe dieser Methoden ist es möglich, Polymere mit einer guten Kontrolle der Molmasse und niedrigen Dispersitäten von  $1,05 < \bar{M}_w < 1,30$  mit einer Vielzahl von Monomeren herzustellen.<sup>[53]</sup>

Durch die milden Reaktionsbedingungen und die gute Kontrolle sind diese Methoden auch für die Oberflächenpolymerisation interessant. Vor kurzem wurde von der Gruppe Jordan mit der oberflächeninitiierten Cu(0) vermittelten kontrollierten radikalischen Polymerisation (*Surface-initiated Cu(0) mediated controlled radikal polymerization*, SI-CuCRP) sogar eine Variante vorgestellt, die durch den Einsatz von kupferbedampften Wafern ganz auf den Zusatz von Metallsalzen verzichten kann.<sup>[54]</sup> Darüber hinaus zeigt diese Methode die bislang höchsten Polymerisationsraten von Oberflächen.

## 2.2.5 Oberflächeninitiierte Redox-Polymerisation

Bereits im Jahr 1958 beschrieben Mino und Kaizermann<sup>[55,56]</sup> ein Verfahren zur Polymerisation von Vinylmonomeren unter Verwendung eines Cer-basierten Redox-Systems. Sie zeigten, dass Nitrat- und Sulfatsalze des Cers zusammen mit reduktiven organischen Gruppen freie Radikale bilden.



**Abb. 2.7 Reaktionsschema der Cer-induzierten Redox-Polymerisation<sup>[55]</sup>**

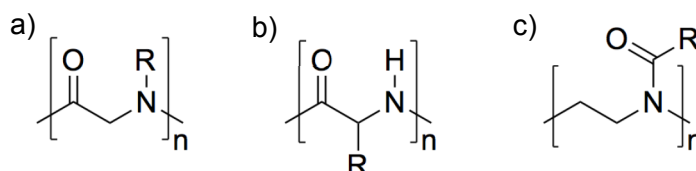
Als organische Reduktionsmittel eignen sich für diese Reaktion sowohl Amine und Thiole als auch Alkohole. Diese Gruppen können relativ einfach z. B. durch die Ausbildung einer SAM auf Oberflächen aufgebracht werden (vgl. Kapitel 2.1). Als Cer-Quelle wird üblicherweise Cer-Ammoniumnitrat (CAN) oder Cer-Ammoniumsulfat (CAS) eingesetzt. Bei der Reaktion werden die Cerionen reduziert und es entsteht ein oberflächengebundenes Radikal, welches die Polymerisation initiieren kann.

Ein großer Vorteil des Verfahrens ist, dass es bei Raumtemperatur und in wässriger Lösung ausgeführt werden kann. So wurde diese Polymerisationsmethode bereits zur Beschichtung von Silicananopartikeln<sup>[57,58]</sup> und kommerziell für die Synthese von oberflächengebundenen Polymeren für Ionentauscher angewendet.<sup>[59]</sup>

## 2.3 Polypeptide

Bei der Klasse der Polypeptide handelt es sich um biomimetische Polymere, die den natürlich vorkommenden Peptiden strukturell ähneln. Peptide entstehen in der Natur aus der Verknüpfung von Aminosäuren. Dabei bildet jeweils eine Säure- und eine Aminofunktion zweier Aminosäuren unter Wasserabspaltung die sogenannte Peptidbindung. In der Natur geschieht dies lediglich mit  $\alpha$ -Aminosäuren in der L-Konformation. Die entstehenden Oligo- und Polypeptide bilden die Bausteine für höhere Proteinstrukturen, die für die komplexen biochemischen Vorgänge in einem Organismus verantwortlich sind.<sup>[60]</sup> Bereits seit Beginn des letzten Jahrhunderts wird versucht diese Materialien zu synthetisieren.<sup>[61]</sup> Nach der Entdeckung der N-Carboxyanhydride<sup>[62]</sup> entwickelte sich eine vielfältige Peptidchemie.<sup>[60,63]</sup>

Parallel dazu wurden aber auch die Herstellung und Anwendungsmöglichkeiten von peptidähnlichen Polymeren untersucht. Wie aus Abb. 2.8 ersichtlich, gehören neben den Polypeptoiden auch die Poly(2-oxazolin)e zu den Konstitutionsisomeren der Peptide und sind daher von großem Interesse für die Forschung.<sup>[64]</sup>



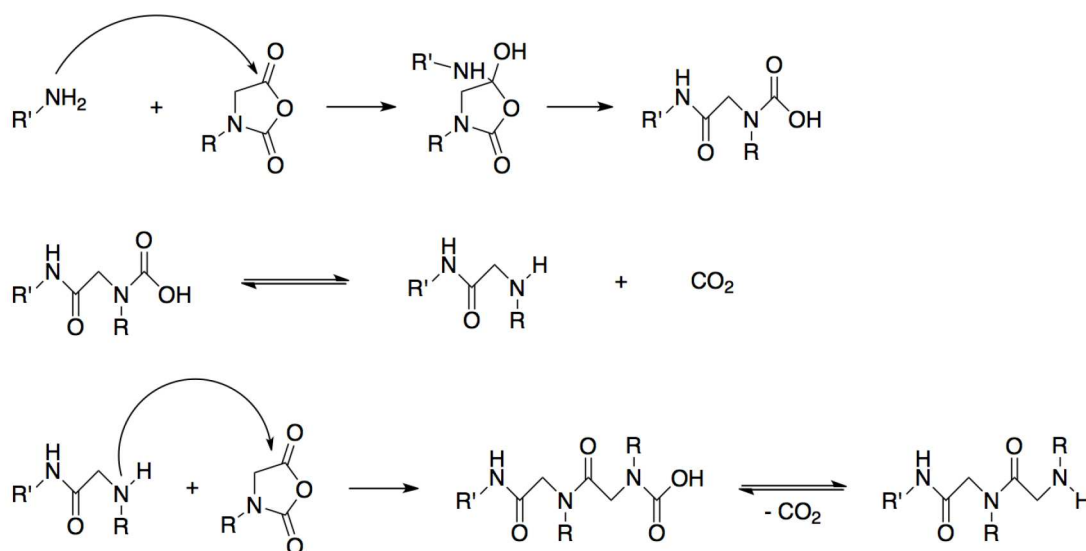
**Abb. 2.8 Strukturen von a) Polypeptoiden b) Polypeptiden und c) Poly(2-oxazolin)en**

Peptide besitzen demnach einen sehr ähnlichen Aufbau wie die natürlich vorkommenden Peptide. Sie bestehen aus einem Poly(glycin)-Rückgrat, tragen aber eine Substitution am Stickstoffatom der Amidbindung. Je nach Anzahl der Kohlenstoffatome in der Hauptkette zwischen zwei Peptidbindungen unterteilt man sie in  $\alpha$ -Peptide,  $\beta$ -Peptide oder  $\gamma$ -Peptide.

Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten um Polypeptide zu synthetisieren. Die erste Methode bedient sich der iterativen, sub-monomer Festphasensynthese.<sup>[65,66]</sup> Dabei wird die Polymerkette schrittweise durch die Acylierung eines oberflächengebundenen Amins durch beispielsweise Bromessigsäure und dem anschließenden Ersetzen der Halogenfunktion mit einem primären Amin aufgebaut.<sup>[66]</sup> Durch die vielen einzelnen Arbeitsschritte ist dieses Verfahren aber sehr aufwendig und benötigt ein automatisiertes Verfahren, um größere Mengen der gewünschten Polymere zu synthetisieren.

Eine andere Möglichkeit ist die nukleophile lebende Ringöffnungspolymerisation von N-substituierten N-Carboxyanhydriden (NCA).<sup>[67]</sup> Diese Methode, die auch für die Herstellung von Peptiden aus  $\alpha$ -Aminosäuren genutzt wird,<sup>[63]</sup> wurde erstmals 1949 für Poly(N-methylglycin) (Polysarkosin, PSar) beschrieben.<sup>[68,69]</sup> Die Polymerisation von weiteren N-substituierten NCAs wurden erst in den letzten Jahren untersucht.<sup>[70-77]</sup> Hierbei verläuft die Polymerisation analog zu dem Amin-Mechanismus unsubstituierter NCAs zur Bildung von Peptiden.<sup>[63]</sup> Wie in Abb. 2.9 dargestellt, erfolgt ein nukleophiler Angriff, der zur Bildung der Carbaminsäure führt. Diese ist nicht stabil und zerfällt unter Abspaltung von CO<sub>2</sub>. Aus der Decarboxylierung resultiert ein endständiges Amin, welches wiederum in der Lage ist einen nukleophilen Angriff auf ein weiteres Monomermolekül zu starten.

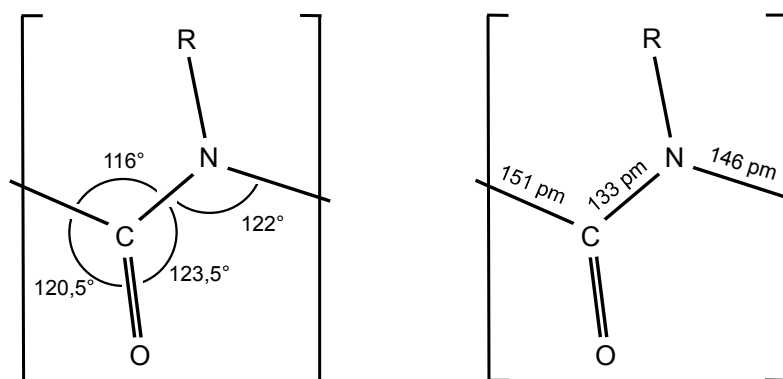




**Abb. 2.9 Polymerisationsschema von N-Carboxyanhydriden - Aminmechanismus<sup>[78]</sup>**

Als Folge der N-Substitution ist die Ringöffnungspolymerisation der NNCAs weniger anfällig für Nebenreaktionen.<sup>[79]</sup> Bei der Polymerisation von Peptiden kann eine Deprotonierung des Stickstoffs zu dem sogenannten aktivierten Monomer-Mechanismus führen. Das anionische Monomermolekül fungiert dabei selber als Initiator, was zu einer geringeren Molmasse und einer verbreiterten Molmassenverteilung führt. Dieser Mechanismus ist bei den NNCAs durch die Substituierung blockiert. Bei der Ringöffnungspolymerisation von NNCAs findet also weder eine Kettenübertragung noch eine Abbruchreaktion statt. Somit erfüllt sie die von Szwarc aufgestellten Kriterien einer lebenden Polymerisation.<sup>[80]</sup>

In Abb. 2.10 sind die Bindungswinkel und -längen einer Peptidbindung dargestellt.<sup>[20]</sup> Unter der Annahme gestreckter Ketten ergibt sich daraus ein theoretischer Polymerisationsgrad von 100 für eine 40 nm dicke Schicht.



**Abb. 2.10 Bindungswinkel und -längen einer Peptidbindung<sup>[20]</sup>**

Die Substitution des Stickstoffs hat auch einen gravierenden Einfluss auf das Verhalten der Peptoide. Im Gegensatz zu Peptiden sind diese stabil gegen enzymatischen Abbau, da die Peptoidbindung nicht an das aktive Zentrum der Enzyme andocken und dort gespalten werden kann.<sup>[81]</sup> Die Stickstoffsubstitution verhindert zudem die Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (WBB), die bei Peptiden zur Stabilisation von Sekundärstrukturen dienen. Die Peptoide verfügen mit der Carbonylgruppe und dem Elektronenpaar am tertiären Amin zwar über WBB-Akzeptoren, besitzen aber keinen wesentlichen WBB-Donator in der Hauptkette. Durch die fehlende Stabilisierungsmöglichkeit kommt es bei Polypeptoiden nicht zur Ausbildung von Sekundärstrukturen.

Neben N-Methylglycin, dem einfachsten Vertreter der Peptoide, der den Trivialnamen Polysarkosin (PSar) trägt, ist es auch gelungen NNCAs mit größeren Seitenketten zu polymerisieren. So stehen auch Ethyl-, Butyl- und z. B. Phenylsubstituierte Monomere zur Synthese von funktionellen Polypeptoiden zur Verfügung.<sup>[70,71]</sup>

## 2.4 Peptide/Peptoide auf Oberflächen

Die Beschichtung von Oberflächen mit synthetischen Polypeptiden kann auf unterschiedliche Arten erfolgen. Durch die Langmuir-Blodgett-Methode bilden sich Filme aus, in denen die Moleküle parallel zur Oberfläche angeordnet sind.<sup>[82]</sup> Durch ein *grafting-onto* Verfahren orientieren sich die Moleküle entlang der Oberflächennormalen, aber es bilden sich nur sehr dünne Schichten (< 10 nm) aus.<sup>[83]</sup> Whitesell et al.<sup>[84]</sup> verfolgten erstmals den Ansatz eines *grafting-from* Verfahrens und verwendeten oberflächengebundene Aminogruppen als Initiatoren für die Polymerisation von Alanin-NNCAs. Darauf folgten weitere Ansätze zur Synthese von Polyglutamatbürsten durch die Ringöffnungspolymerisation von NNCAs sowohl in Lösung<sup>[85]</sup> als auch in der Schmelze<sup>[86-88]</sup> und in der Gasphase,<sup>[89-92]</sup> welche ebenfalls auf APS-Monolagen als Initiatorschichten zurückgriffen.

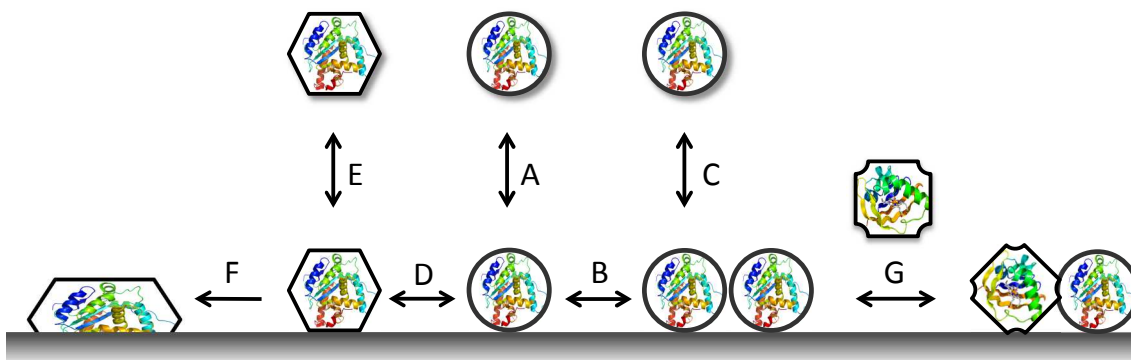
Während der Polymerisation bilden die Peptidbürsten durch inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen Sekundärstrukturen aus. Dies führt dazu, dass die Peptidbürsten als  $\alpha$ -Helices senkrecht zur Oberfläche vorliegen, was aufgrund der speziellen Kristallinität interessant für opto-elektronische Anwendungen ist.<sup>[93,94]</sup> Dabei ist der Raum, der von der  $\alpha$ -Helix auf der Oberfläche eingenommen wird, größer als der Abstand zwischen zwei Initiatoren auf der Oberfläche. Um sterische Effekte zwischen zwei benachbarten Ketten zu minimieren, wurde die Polymerisation auch auf gemischten Monolagen mit geringerer Initiatordichte durchgeführt.<sup>[95]</sup>

Durch die Substitution des Amin-Wasserstoffs der Peptoide ist bei deren Polymerisation keine Ausbildung von Sekundärstrukturen zu erwarten. Dennoch findet man in der Literatur bislang ausschließlich *grafting-onto* Verfahren zur Herstellung von Polypeptoidschichten. Die

Gruppe um Messersmith<sup>[66]</sup> synthetisierte verschiedene Polypeptide mittels einer Sub-Monomer Festphasensynthese und benutzte eine bioinspirierte Peptidsequenz, bestehend aus Lysin- und Dopamineinheiten, um das Oligomer auf der Oberfläche zu verankern. Dabei wurden durch den verwendeten *grafting-onto* Ansatz Pflopfungsdichten von bis zu  $0,87 \text{ nm}^{-2}$  und Schichtdicken von lediglich 4 nm erreicht.<sup>[96,97]</sup> Experimente mit unterschiedlicher Kettenlänge<sup>[98]</sup> und unterschiedlichen Substituenten in den Seitenketten<sup>[99,100]</sup> zeigten eine deutlich niedrigere Proteinadsorption gegenüber den unmodifizierten Oberflächen,<sup>[101]</sup> welche sich durch höhere Pflopfungsdichten und einem höheren Polymerisationsgrad auch noch steigern lassen sollte.<sup>[102]</sup>

## 2.5 Proteinadsorption

Der Adsorption von Proteinen liegt ein komplexer Prozess zu Grunde, welcher sowohl von den Eigenschaften des Proteins, den chemisch-physikalischen Eigenschaften des Substrats als auch von dem umgebenden Medium abhängt.<sup>[103]</sup> Durch hydrophobe Wechselwirkungen mit der Oberfläche kommt es bei der Annäherung eines Proteins zur Dehydrierung seiner hydrophoben Anteile und zur Freisetzung von oberflächengebundenen Wassermolekülen. Durch diesen entropischen Effekt wird die initiale Adsorption begünstigt.<sup>[104]</sup> Anschließend können die in Abb. 2.11 dargestellten Szenarien auftreten. Im einfachsten Fall desorbiert das Protein sofort wieder von der Oberfläche (A). Bleibt es aber adsorbiert, kann es sich auf der Oberfläche bewegen (B), bis es eventuell auf ein anderes adsorbiertes Protein trifft und mit diesem wechselwirkt. Auch ein Austausch mit einem weiteren, sich in Lösung befindenden, Protein ist möglich (G). Eine reversible Konformationsänderung (D) führt schließlich zu einer Denaturierung des Proteins und einer irreversiblen Adsorption (F).<sup>[105]</sup>



**Abb. 2.11 Prozesse der Proteinadsorption eines einzelnen strukturstabilen Proteins an einer idealen Oberfläche<sup>[106]</sup> A, E, C: Adsorption/Desorption, B: Bewegung auf der Oberfläche, D: Konformationsänderung, F: Denaturierung, G: Austausch**

In diesem Modell wurde die Adsorption lediglich für ein einzelnes, strukturstabiles Protein an einer idealen Oberfläche betrachtet. Bei natürlichen Adsorptionsprozessen spielen noch viele weitere Faktoren eine Rolle. So können Proteine meist eine Vielzahl von Konformationen annehmen, die zu komplexen Wechselwirkungen mit funktionellen Gruppen, Oberflächendefekten oder der Topographie führen. Darüber hinaus haben auch elektrostatische Kräfte, der pH-Wert der Lösung und intermolekulare Wechselwirkungen mit coadsorbierten Molekülen einen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten.<sup>[107]</sup>

## 2.6 Antibiofouling

Das unerwünschte Anhaften von biologischem Material an Oberflächen wird Biokontamination oder Biofouling genannt. Bei diesem Material kann es sich um einzelne Proteine, Enzyme, Zellen oder sogar Lebewesen, wie z. B. Muscheln handeln. Biologisch inerte Oberflächen sind vor allem im medizinischen Bereich zur Vermeidung von Biokontamination und damit einhergehenden Infektionen wichtig. Hier reicht das Spektrum von chirurgischem Besteck, über Kanülen und Katheter bis hin zu Implantaten.<sup>[108]</sup> Auch in der Lebensmittelindustrie,<sup>[10,109]</sup> der Wasseraufbereitung<sup>[12]</sup> und der Getränketechnologie<sup>[15]</sup> liegt besonderes Augenmerk auf der Reinheit der verwendeten Anlagen. Aber auch bei Schiffen, Ölplattformen und anderen Bauten die mit Meerwasser in Kontakt kommen, kann der Besatz mit biologischem Material zu einem geringeren Wirkungsgrad oder vorzeitigem Verschleiß führen.<sup>[110]</sup> In der Sensortechnik führt die nichtspezifische Adsorption von Biomolekülen zu einem erhöhten Hintergrundrauschen.<sup>[104]</sup> Es wird daher an wirksamen Strategien geforscht, die Proteinadsorption und dadurch das Biofouling zu unterdrücken.

Um die Kriterien für Antibiofouling-Oberflächen zu identifizieren, wurden systematische Untersuchungen an Monolagen unterschiedlicher Zusammensetzung durchgeführt.<sup>[13,111]</sup> Demnach sollten die Oberflächen möglichst hydrophil sein und polare Funktionen, aber keinerlei Ladung tragen. Während Wasserstoffbrückenbindungsdonatoren dem Antibiofouling abträglich sind, wirken sich Akzeptoren positiv aus.<sup>[13]</sup> Diese Kriterien sind aber nicht als erschöpfend anzusehen, da es mit Poly(2-Hydroxypropylmethacrylat) (PHPMA) - Bürsten gelang, das Fouling aus Blutplasma unter die Nachweisgrenze zu verschieben, obwohl die PHPMA-Bürsten nur leicht hydrophil sind und viele Wasserstoffbrückenbindungsdonatoren in den Seitenketten tragen.<sup>[112]</sup>

Der Einsatz von hydrophilen Polymerbürsten zur Vermeidung von Biofouling ist dennoch weit verbreitet. Liegen diese im gequollenen Zustand vor, so ist eine Anlagerung von biologischem Material immer mit der Freisetzung von Wassermolekülen verbunden, was thermodynamisch ungünstig ist.

Am häufigsten wird hierfür Polyethylenglycol (PEG) bzw. Polyethylenoxid (PEO)<sup>[113]</sup> verwendet, welches sowohl durch Physisorption, Chemisorption und Plasmopolymerisation

als auch durch kovalente Bindungen auf die Oberfläche aufgebracht werden kann.<sup>[114]</sup> PEG erfüllt die oben genannten Kriterien und vermag die Proteinadsorption wirksam zu unterdrücken.<sup>[115]</sup> Zudem ist die sogenannte PEGylierung eine weit verbreitete Methode zur Solubilisierung von Wirkstoffen und Wirkstoffträgersystemen.<sup>[116,117]</sup>

In den letzten Jahren wird aber vermehrt an Alternativen für PEG-basierte Systeme geforscht, da diese anfällig für einen oxidativen Abbau sind,<sup>[118]</sup> möglicherweise unerwünschte Reaktionen des Immunsystems hervorrufen<sup>[119-121]</sup> und im Extremfall sogar gesundheitsschädlich sein können.<sup>[122]</sup> Eine Alternative könnte die Verwendung von Poly(2-Oxazolinen) für proteinabweisende Oberflächen sein,<sup>[123,124]</sup> die in einer vergleichenden Studie eine höhere Langzeitstabilität gegen oxidativen Abbau als PEG zeigten.<sup>[125,126]</sup> Neuere Untersuchungen belegen jedoch, dass PEG unter *in vitro* Bedingungen durchaus eine höhere Stabilität aufweisen kann.<sup>[127]</sup>

Vielsprechende Ergebnisse werden auch durch den Einsatz von Polypeptiden als Antibiofoulingbeschichtung erzielt. Hierfür wurden sowohl selbstorganisierte<sup>[128]</sup> als auch durch *grafting-onto*<sup>[129]</sup> und *grafting-from*<sup>[100]</sup> Verfahren hergestellte Schichten untersucht. Allerdings sind diese Polymere im Gegensatz zu den Polypeptiden anfällig gegen einen enzymatischen Abbau.<sup>[130]</sup> Polypeptide können demnach bei gleichzeitiger Stabilität gegen enzymatischen Abbau eine Brücke zwischen einer effektiven Antibiofoulingwirkung und einer herausragenden Bioverträglichkeit schlagen.

## 2.7 Komposite

Komposite sind Materialien, die aus zwei oder mehr Komponenten bestehen. Im Gegensatz zu Legierungen liegen die einzelnen Komponenten aber weiterhin mikroskopisch phasensepariert vor. Dadurch werden ihre Eigenschaften nicht vermischt sondern ergänzen sich im besten Fall. Komposite können durch viele verschiedene Verfahren hergestellt werden. Ihre Einteilung erfolgt nach ihrer Zusammensetzung in organisch/organische, anorganisch/anorganische oder organisch/anorganische Systeme. Sie finden sich z. B. als Faserverbundwerkstoffe im Leichtbau, wo sie eine hohe Festigkeit bei gleichzeitig geringem Gewicht realisieren.<sup>[131]</sup> In der Kunststoffindustrie werden durch den Einsatz geeigneter Füllstoffe die gewünschten Eigenschaften eines Materials definiert. Neben dem Einsatz von Fasern führt auch eine Beimengung von partikulären Füllstoffen zu einer Erhöhung der Festigkeit und einer veränderten Permeabilität.<sup>[132,133]</sup> Kohlenstoffderivate wie *carbon-nanotubes* (CNTs) sind in der Lage eine elektrische Leitfähigkeit in einem ansonsten isolierenden Material zu vermitteln.<sup>[134]</sup> Bei der Herstellung von Membranen für Umkehrosmose- oder Nanofiltrationsanlagen werden Komposite aus einem stabilen Trägermaterial und einer trennungsaktiven Barrierschicht aus Nanopartikeln eingesetzt.<sup>[135]</sup> Darüber hinaus führt die Synthese von Silber-Nanopartikeln in PDMAEMA-Bürsten zu einer

herausragenden Verstärkung von Ramansignalen, was deren Einsatz in der Analytik interessant macht.<sup>[136]</sup>

Sogenannte *core-shell*-Materialien gehören ebenfalls zu der Klasse der Komposite und bestehen aus Partikeln, die mit einer funktionellen Hülle umgeben sind.<sup>[137]</sup> Dabei kann die Hülle auch aus dem gleichen Material bestehen und lediglich eine andere Porosität aufweisen. Solche Partikel werden häufig in der Katalyse eingesetzt, da es so gelingt, große Oberflächen für die katalytisch aktiven Substanzen zu generieren und gleichzeitig eine gute Rückgewinnbarkeit des Katalysators zu gewährleisten.<sup>[138]</sup> Weitere Anwendungsgebiete liegen im medizinischen Bereich als Wirkstoffträgersystem aber auch in Batterien oder Sensoren.<sup>[139]</sup>

Wie in Kapitel 2.8.8 erläutert wird, sorgen Mikropartikel mit porösen Schalen als Füllmaterial von Chromatographiesäulen für eine gesteigerte Trennleistung und einen größeren Durchsatz ohne dabei den Betriebsdruck zu erhöhen.<sup>[140]</sup> Zur Herstellung solcher Partikel sind mehrere Methoden bekannt. Neben Partikeln, die nach dem sogenannten *sphere-on-sphere*-Verfahren<sup>[141]</sup> oder einem mikrofluidischen Verfahren<sup>[142]</sup> hergestellt werden, werden die heutzutage kommerziell erhältlichen *core-shell*-Partikel aber meist nach dem *layer-by-layer*-Prinzip hergestellt.<sup>[143]</sup> Dabei werden mehrere Schichten durch elektrostatische Anziehung in hintereinandergeschalteten Schritten aufgebracht.<sup>[144,145]</sup>

## 2.8 Charakterisierungsmethoden von Grenzflächen

Wie durch die Beispielrechnung in Kapitel 2 veranschaulicht, befindet sich nur eine geringe Stoffmenge an Polymerbürsten auf planaren Substraten. Daraus ergeben sich deutliche Einschränkungen für die Charakterisierung im Vergleich zu etablierten Methoden der Polymerchemie. Durch das Ablösen der Polymerbürsten von der Oberfläche, z. B. durch den Einsatz von Fluorwasserstoff (HF), können die Polymere zwar prinzipiell ohne den Einfluss des Substrats untersucht werden,<sup>[146,147]</sup> heutige Chromatographiemethoden sind aber noch nicht effizient genug, um verlässliche Messungen der Molmasse und deren Verteilung durchzuführen. In der Literatur finden sich daher nur wenige erfolgreiche GPC-Messungen von oberflächengepfropften Polymeren<sup>[148,149]</sup> Hierbei kommen teilweise Substrate mit knapp 80 cm<sup>2</sup> zum Einsatz.<sup>[150]</sup>

Um dennoch einen Eindruck über die Polymerentwicklung auf festen Oberflächen zu bekommen, werden Experimente auf porösen Partikeln<sup>[21,151]</sup> oder kolloidalen Gelen mit hoher spezifischer Oberfläche durchgeführt.<sup>[152]</sup> Durch die große spezifische Oberfläche wird eine größere Stoffmenge an Polymerbürsten gebildet, die nach dem Ablösen charakterisiert werden kann.

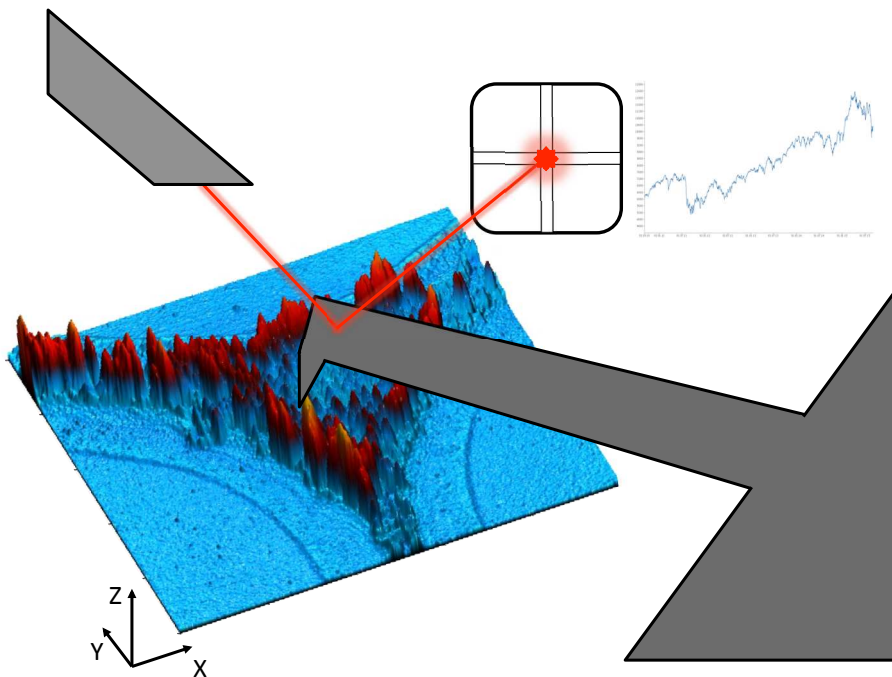
Ein weiterer Ansatz besteht darin, zusätzlich einen konventionellen Initiator in die Polymerisationslösung zu geben und anhand der so entstehenden Polymerketten Rückschlüsse auf die oberflächengebundenen Polymere zu ziehen.<sup>[153]</sup>

Allerdings unterliegt die Polymerisation an der Oberfläche gänzlich anderen Bedingungen als in Lösung, da sich oberflächengepropfte Polymere in einer anderen Konformation befinden und eine sterische Hinderung nicht ausgeschlossen werden kann.<sup>[154,155]</sup>

Folglich wird für die Charakterisierung von planaren Substraten auf Verfahren wie Rasterkraftmikroskopie, Ellipsometrie und Kontaktwinkelmessung zurückgegriffen, die in den folgenden Kapiteln näher erläutert werden.

### 2.8.1 Rasterkraftmikroskopie

Das Messprinzip eines Rasterkraftmikroskops (engl.: *atomic force microscope*, AFM) beruht auf der Wechselwirkung einer feinen Messspitze (engl.: *tip*) mit der Probenoberfläche. Die Messspitze befindet sich am Ende eines *cantilevers*, der aus einem Siliziumchip geätzt wurde.



**Abb. 2.12 Funktionsprinzip eines Rasterkraftmikroskops**

Für unterschiedliche Anwendungen sind verschiedene Messmodi möglich. Beim sogenannten *contact-mode* wird der *tip* mit direktem Kontakt auf der Probenoberfläche aufgesetzt. Beim zeilenweisen Abtasten des Messbereichs wird der Cantilever durch die Oberflächentopographie ausgelenkt. Beim *semi-contact-* oder *tapping-mode* wird der *cantilever* durch einen Hochfrequenzgenerator in Schwingungen versetzt. Während der

Messung wird der *cantilever* so nahe an die Probe herangefahren, dass ihr Abstand kleiner als die Amplitude der freien *cantilever*-Schwingung ist (*setpoint*). Dadurch wird die Schwingung gedämpft. Beim zeilenweisen Abtasten der Probe ändert sich die Dämpfung indirekt zur Oberflächentopographie. Ein Piezoelement verfährt daraufhin den Probenstisch in z-Richtung, um den eingestellten *setpoint* konstant zu halten. Das Intervall, mit dem die aktuelle Auslenkung mit dem eingestellten *setpoint* abgeglichen wird, ist über eine elektronische Rückkopplung, dem *feedback*, geregelt.

Das Auslesen der Messdaten erfolgt über eine Diode, die das Signal eines von der *cantilever*-Rückseite reflektierten Laserstrahls aufnimmt. Im Computer können aus diesen Rohdaten mehrere Informationskanäle berechnet werden. Der gebräuchlichste Kanal „*height*“ gibt die Topographie wieder und lässt eine Auswertung in x-, y- und z-Richtung zu. Der Kanal „*mag*“ zeigt die Amplitude der *cantilever*-Schwingung auf. Diese wird aber anhand des *feedbacks* kontrolliert und durch die z-Auslenkung des Probenstisches möglichst konstant gehalten. Daher werden hiermit zwar die Oberflächenstrukturen sehr scharf dargestellt, aber keine Höheninformationen erhalten. Mit dem Kanal „*phase*“ wird der Phasenversatz zwischen der Anregung und der *cantilever*-Schwingung dargestellt. Da der Phasenversatz durch die Härte und Festigkeit des Substrats beeinflusst wird, kann ein Materialkontrast auf der Probe dargestellt werden.

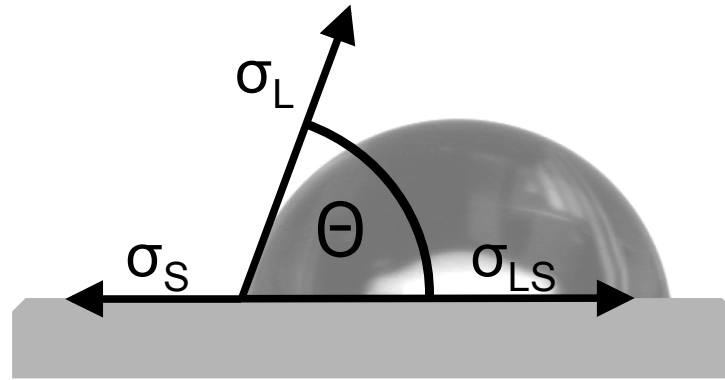
Die Verwendung einer Flüssigkeitszelle bietet die Möglichkeit die Proben in verschiedenen Lösemitteln zu untersuchen. Somit können zum Beispiel die Auswirkungen eines veränderten pH-Wertes auf die oberflächengepfropften Polymerbürsten untersucht werden. Durch das Vorschalten eines Thermostaten ist es zudem möglich eine bestimmte Temperatur für die Messung zu definieren.

Einige Geräte sind auch noch mit weiteren Messmodi, z. B. dem sogenannten *non-contact-mode* ausgestattet. Hierbei wird in einem ersten Durchlauf die Oberflächentopographie bestimmt. Beim anschließenden zweiten Abfahren der Probe wird der *cantilever* immer in einem definierten Abstand zur Oberfläche gehalten. Zusammen mit einem speziellen *tip* lässt sich mit dieser Methode das elektrische oder magnetische Potenzial einer Probe bestimmen. Auch Kombinationen der oben genannten Messmodi sind realisierbar.

### 2.8.2 Kontaktwinkelmessungen

Der Kontaktwinkel eines Flüssigkeitstropfens auf einer Probenoberfläche beschreibt die Wechselwirkungen an der Grenzfläche. Er ist definiert als derjenige Winkel, den die Tangente an den Tropfen durch den Dreiphasenpunkt und die Grundebene einschließen. Dieser ist abhängig von der Grenzflächenspannung der Prüfflüssigkeit ( $\sigma_L$ ), der Oberflächenenergie der Probe ( $\sigma_S$ ) und der Grenzflächenenergie zwischen fester und flüssiger Phase ( $\sigma_{LS}$ ). Abb. 2.13 zeigt den geometrischen Zusammenhang dieser Größen.





**Abb. 2.13 Kräftegleichgewicht von Grenzflächenspannung ( $\sigma_L$ ), Oberflächenenergie ( $\sigma_S$ ) und Grenzflächenenergie ( $\sigma_{LS}$ ) an einem ruhenden Tropfen auf idealer Oberfläche**

Dazu werden noch folgende Annahmen verwendet: Der Tropfen ist perfekt symmetrisch, nicht in Bewegung und es handelt sich um eine feste, glatte, chemisch homogene, unlösliche sowie unreaktive Oberfläche.

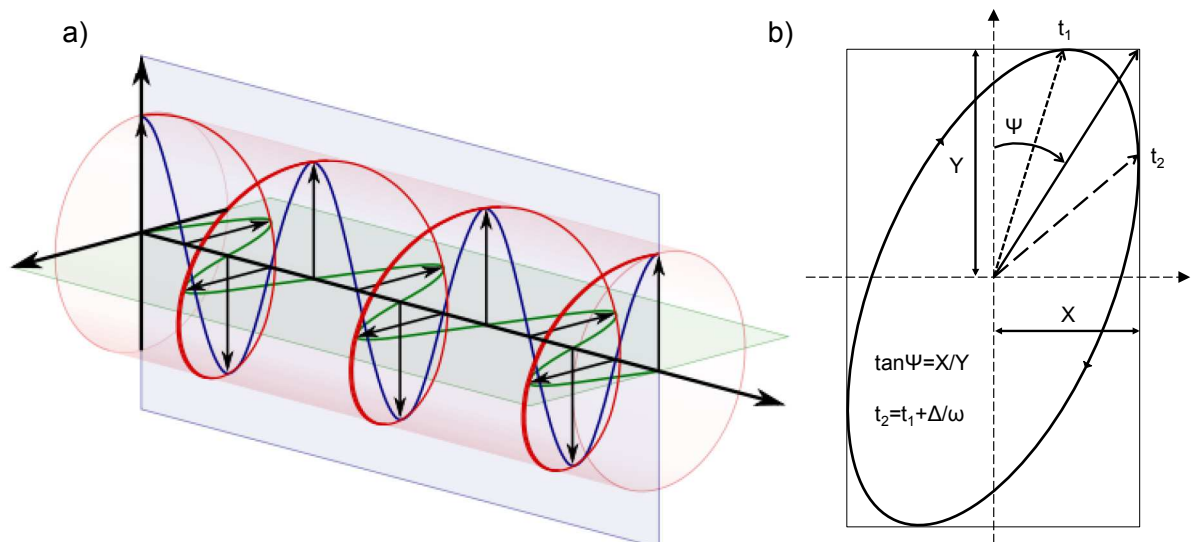
Da sich der Tropfen in Ruhe befindet, kann ein Kräftegleichgewicht in horizontaler Richtung aufgestellt werden. Löst man dieses nach dem Winkel  $\Theta$  auf, so erhält man die *Young-Gleichung* (1):

$$\text{Young-Gleichung}^{[156]}: \quad \cos \Theta = \frac{\sigma_S - \sigma_{LS}}{\sigma_L} \quad (1)$$

Die am häufigsten verwendete Testflüssigkeit ist entionisiertes Wasser. Es eignet sich nicht nur wegen der biologischen Unbedenklichkeit sondern vor allem wegen seiner hohen Oberflächenspannung und dem ausgeprägten polaren Charakter gut zur systematischen Untersuchung des Kontaktwinkels. Um dispersive Wechselwirkungen zu untersuchen, wird Diiodmethan als nahezu unpolares Lösemittel eingesetzt, da dieses ebenfalls eine relativ große Oberflächenspannung besitzt und somit gut messbare Kontaktwinkel erzeugt.

### 2.8.3 Ellipsometrie

Bei der Ellipsometrie bedient man sich der Wechselwirkung von dünnen Schichten mit eingestrahlttem Licht. Um das zugrunde liegende Phänomen beschreiben zu können, muss das Licht als elektromagnetische Transversalwelle betrachtet werden. In der quantenmechanischen Beschreibung spielt neben der Intensität auch die Ausrichtung der Wellenschwingung, die sogenannte Polarisation eine Rolle. Die Ausbreitung einer Lichtwelle im luftleeren Raum kann durch die Überlagerung zweier harmonischer Schwingungen entlang zweier lotrechter Achsen beschrieben werden. Abb. 2.14 zeigt sowohl die Auslenkungen innerhalb der beiden Schwingungsebenen als auch die durch Überlagerung resultierende Schwingung.

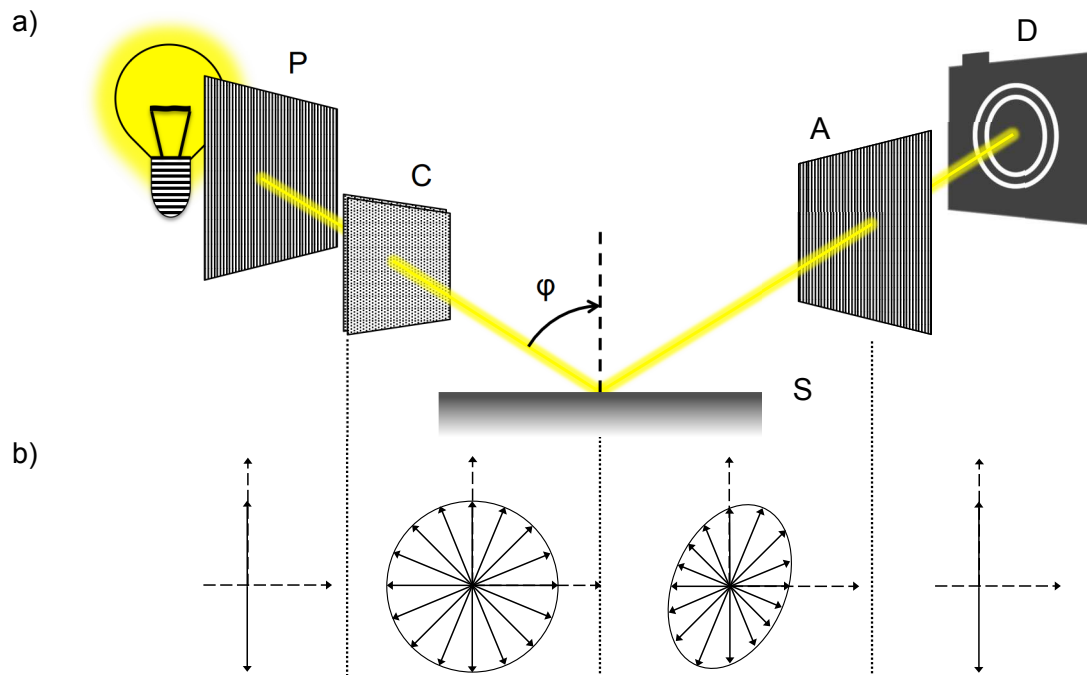


**Abb. 2.14 a) Ausbreitung einer Lichtwelle im dreidimensionalen Raum<sup>[157]</sup> b) Projektion einer elliptischen Lichtwelle in die x-y-Ebene. Hierbei sind  $t_1$  und  $t_2$  Schwingungsvektoren zu unterschiedlichen Zeiten, der Winkel  $\psi$  wird durch das Verhältnis der Amplituden X und Y definiert<sup>[158]</sup>**

Die Schwingung breitet sich schraubenartig in z-Richtung aus und wird bestimmt durch die Phasenverschiebung und die Amplituden der beiden Einzelschwingungen. Die Projektion der Lichtwelle in die x-y-Ebene erhält dadurch eine elliptische Form. Zum Zeitpunkt  $t_1$  befindet sich die Schwingung in der maximalen Auslenkung in z-Richtung. Am Punkt  $t_2$  wird die maximale Auslenkung in x-Richtung erreicht. Der Zeitpunkt des Erreichens des Maximums in x-Richtung hängt lediglich von der Phasenverschiebung der beiden Ausgangsschwingungen ab. Daher eignet sich der Winkel zwischen den beiden Vektoren  $t_1$  und  $t_2$  um die Phasenverschiebung  $\Delta$  zu beschreiben. Da bei Ellipsometriemessungen absolute Intensitäten keine Rolle spielen, genügt es, das Verhältnis der beiden Amplituden zu bestimmen, welches geometrisch über den Winkel  $\psi$  ausgedrückt werden kann. Wie in Abb. 2.14 dargestellt, gilt:  $\tan \psi = X/Y$ .

Als Spezialfälle der Polarisation treten die lineare und die zirkuläre Polarisation auf. Eine lineare Polarisation tritt immer dann auf, wenn die beiden Schwingungen keinen Phasenversatz aufweisen. Wenn gilt:  $\Delta = 0, \pi, \dots$  fallen die beiden Maxima von x- und y-Richtung in einem Punkt zusammen. Es ergibt sich eine lineare Schwingungsprojektion, die in einem bestimmten Winkel, dem Azimuth, zur x-Achse orientiert ist. Der Azimuth hängt dabei lediglich von dem Verhältnis der Amplituden ab. Zirkular polarisiertes Licht setzt voraus, dass x- und y-Amplitude gleich groß sind, also  $\psi = \pi/4$  ( $\psi = 45^\circ$ ) gilt. Zudem muss der Phasenunterschied  $\Delta$  Werte von  $\pm \pi/2$  annehmen. Je nach Vorzeichen von  $\Delta$  bildet sich dabei der Drehsinn nach rechts oder links aus. Dieser gut definierte Spezialfall wird bei der

Ellipsometrie ausgenutzt um die Wechselwirkung des angestrahlten Schichtsystems zu vermessen.<sup>[158]</sup> Der schematische Aufbau ist in Abb. 2.15 gezeigt.



**Abb. 2.15 a) Schematische Darstellung des Strahlengangs bei einer ellipsometrischen Messung. Das Licht fällt durch den Polarisator (P) auf den *collimator* (C), wird dann von der Probe reflektiert und tritt durch den Analysator (A) auf den Detektor (D)**  
**b) Polarisationszustände der Lichtwelle in den einzelnen Abschnitten**

Hinter der Lampe, die unpolarisiertes Licht aussendet, ist zunächst ein Polarisator (P) mit definiertem Azimuth verbaut. Das nun linear polarisierte Licht fällt von dort auf einen Retarder, bzw. *collimator* (C), der daraus zirkular polarisiertes Licht macht. Dies geschieht durch ein  $\lambda/4$ -Plättchen, dessen kristaloptische Achse im  $45^\circ$  Winkel zum Azimuth des Lichts steht. Durch unterschiedliche Durchtrittsgeschwindigkeiten durch das Material werden die Phasen der senkrechten und parallelen Anteile genau um  $\Delta = \pi/2$  versetzt und somit die Bedingungen für zirkular polarisiertes Licht erfüllt. Der Lichtstrahl trifft anschließend auf die Probe, (*sample*, S), und wechselwirkt mit ihr. Das reflektierte Licht wird schließlich durch einen weiteren Polarisationsfilter, den Analysator (A) zum Detektor (D) geleitet.

Während einer Messung nach Art der Null-Ellipsometrie werden die Winkelstellung von Polarisator und Collimator so gewählt, dass das von der Probe reflektierte Licht wieder linear polarisiert ist. Steht der Analysator nun im rechten Winkel dazu, wird der Lichtstrahl komplett ausgelöscht und der Detektor nimmt ein Minimum wahr. Durch Auslesen der Winkelstellung von Polarisator, Collimator und Analysator kann dann auf die Werte von  $\psi$  und  $\Delta$

rückgeschlossen werden. All dies geschieht für einen bestimmten Spektralbereich und wahlweise bei verschiedenen Einfallswinkeln.<sup>[158]</sup>

Die Wechselwirkung des einfallenden Lichts mit der Probe hängt mit der Weglänge des Lichts im Material und dessen optischen Konstanten ab. Daher müssen sowohl der Brechungsindex ( $n$ ) als auch der Absorptionskoeffizient ( $k$ ) bekannt sein oder während der Messung bestimmt werden. Auf Grund der Wellenlängenabhängigkeit der Werte werden mathematische Modelle zur Beschreibung benutzt. Für transparente Materialien liefert das Cauchy-Modell (Gleichung 2) einen Zusammenhang zwischen dem refraktiven Index und der Wellenlänge.

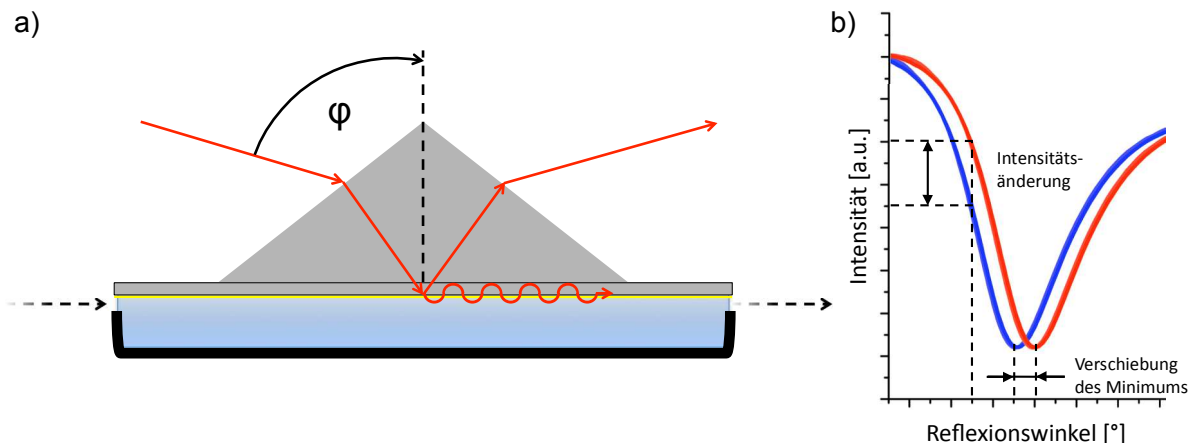
Cauchy-Gleichung: 
$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (2)$$

Die Konstanten A, B und C sind materialspezifisch und müssen auf die vorliegende Schicht angepasst werden. Die Parameter von gängigen Schichtsystemen liegen bereits tabelliert in einer Datenbank der Auswertesoftware vor. Für neue Schichten müssen sie experimentell bestimmt werden. Dies geschieht durch die Schichtdickenanalyse mittels AFM und dem anschließenden Rückrechnen der gesuchten Parameter. Zu beachten ist, dass die Unterschiede der refraktiven Indices organischer und SiO<sub>2</sub> Schichten nur gering sind.<sup>[19]</sup> Somit ist eine Auflösung dieser beiden Schichten nicht realisierbar und nur Vergleichsmessungen möglich.

## 2.8.4 Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie

Die Leitfähigkeit von Metallen beruht auf schwach gebundenen Valenzelektronen, die im Atomgitter delokalisiert vorliegen. Das Metall besteht demnach aus Atomrümpfen die von frei beweglichen Elektronen, dem sogenannten Elektronengas umgeben sind.<sup>[159]</sup> Wird dieses Elektronengas zu einer Schwingung angeregt, so spricht man von einem Plasmon, geschieht dies auf einer Oberfläche, von einem Oberflächenplasmon. Die Anregung der Elektronen kann unter bestimmten Voraussetzungen durch eine evaneszente Welle erfolgen, wie sie bei einer Totalreflexion eines Lichtstrahls auftritt. Durch die Anregung verliert der totalreflektierte Lichtstrahl dabei an Energie, was in der Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie durch einen Intensitätsdetektor nachgewiesen werden kann. Dieses Messverfahren wird Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie (engl.: *surface plasmon resonance spectroscopy*, SPR) genannt. Die Erzeugung eines Oberflächenplasmons ist dabei sehr sensitiv gegenüber Veränderungen an der Oberfläche. Durch eine Änderung des Brechungsindex des umgebenden Mediums oder der Anlagerung von Molekülen an die Oberfläche werden die Resonanzbedingungen verschoben und somit auch der Winkel, unter dem sich die stärkste Abschwächung des eingestrahlten Lichts zeigt.

Der hier verwendete Geräteaufbau ist in Abb. 2.16 schematisch dargestellt und basiert auf der Prismenkopplung nach Kretschmann.<sup>[160]</sup> Die Probe besteht aus einem Objektträger aus LaFSN9-Glas, der mit einer dünnen Goldschicht ( $d = 45 \text{ nm}$ ) bedampft wurde. Auf dessen Rückseite wird ein Prisma aus dem gleichen Material fixiert. Während der Messung trifft ein Laserstrahl unter einem bestimmten Winkel auf das Prisma, wird gebrochen und an der Goldschicht totalreflektiert. Sind die Resonanzbedingungen erfüllt, so entsteht ein Oberflächenplasmon und der Detektor nimmt eine Intensitätsabnahme wahr.



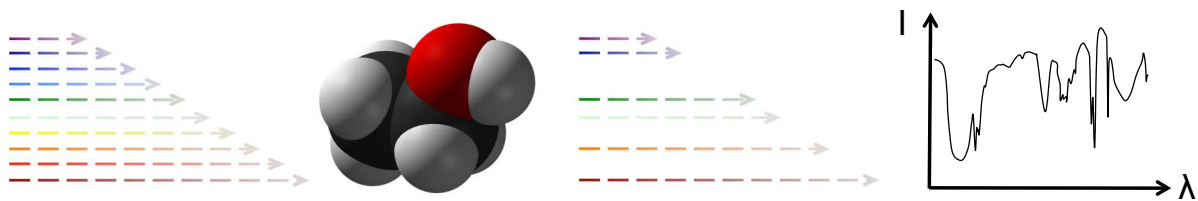
**Abb. 2.16 a) Schematischer Aufbau der SPR-Messung mit Flüssigkeitszelle mit einer Prismenkopplung nach Kretschmann<sup>[160]</sup> b) Graphen zweier Messungen mit Kennzeichnung der Verschiebung des Intensitätsminimums und der Intensitätsänderung an der Flanke.**

Eine winkelabhängige Messung identifiziert das Reflexionsminimum und lässt Rückschlüsse auf das vorliegende Schichtsystem zu. Für eine zeitabhängige Messung wird der Detektor auf einen Winkel im Bereich der Flanke des Minimums fixiert, da dort die Intensitätsänderung durch die Verschiebung der Resonanzbedingungen am größten ist.<sup>[161]</sup> Durch den Einsatz einer Flüssigkeitszelle ist es möglich Adsorptionsvorgänge von Molekülen auf der Oberfläche zu beobachten.

Diese Methode eignet sich hervorragend, um das Antibiofouling-Verhalten von Polymerschichten zu untersuchen. Dafür werden Anlagerungskinetiken von proteinreichen Lösungen untersucht.

## 2.8.5 Spektroskopische Methoden

Mit Hilfe spektroskopischer Methoden lassen sich Aussagen über die Zusammensetzung und die Bindungszustände einer Probe treffen. Die unterschiedlichen Methoden beruhen alle auf der Wechselwirkung von Materie mit elektromagnetischer Strahlung und werden nach der Art der eingesetzten Strahlung und der Wechselwirkung mit der Probensubstanz unterschieden.



**Abb. 2.17 Bei spektroskopischen Messungen werden einzelne Wellenlängen von der Probe absorbiert wodurch ein charakteristisches Spektrum detektiert werden kann**

Bei der UV/Vis-Spektroskopie wird sichtbares und ultraviolettes Licht durch die Probe gestrahlt. Dort wird es von der Elektronenhülle der Probenmoleküle absorbiert, was zu einem charakteristischen Extinktionsspektrum führt.

Bei der Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) werden die Bindungen in Molekülen durch eingestrahktes infrarotes Licht zu Schwingungen oder Rotationen angeregt. Die adsorbierte Wellenlänge ist dabei spezifisch für eine bestimmte Bindung. Daher können aus dem erhaltenen Adsorptionsspektrum Aussagen über die Zusammensetzung der Probe und die Bindungszustände im Molekül getroffen werden.<sup>[162,163]</sup>

Die Ramanspektroskopie benutzt für die Anregung einen Laser im sichtbaren Bereich. Das monochromatische Licht wird an der Probensubstanz inelastisch gestreut und gibt seine Energie an das Molekül weiter. Die Probensubstanz wird also angeregt und in einen energiereichen Zustand versetzt. Durch die Rückkehr in den Grundzustand wird die Energie wiederum als Photon ausgesendet. Die Wellenlänge dieser Photonen hängt vom eingestrahkten Licht ab. Der Unterschied zwischen eingestrahkter und ausgesandter Wellenlänge ist aber spezifisch für die einzelnen Bindungszustände im Molekül und wird Ramanshift genannt. Anhand des entstehenden Spektrums lassen sich demnach Aussagen über die Zusammensetzung und die Bindungszustände in der Probe treffen.

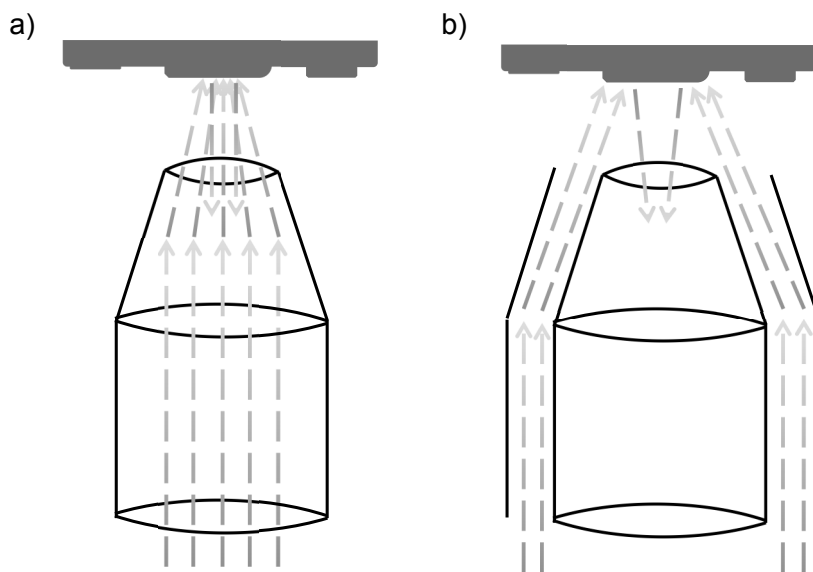
Weitere Verfahren beruhen auf energiereicheren Elektronen- oder Röntgenstrahlen. So bedient sich die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) fokussierter Röntgenstrahlung um Photoelektronen aus dem zu untersuchenden Material zu lösen. Diese Elektronen können anschließend auf ihre Energie hin untersucht werden, wobei der Energiewert der Bindungsenergie des Elektrons im Orbital entspricht und daher einer Atomsorte zugeordnet werden kann. Mit sehr hoher Auflösung können sogar Aussagen über den Bindungszustand getroffen werden.

Der gleiche Zusammenhang wird auch bei der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (engl.: *energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) angewendet. Hier wird aber die Röntgenstrahlung untersucht, die durch die Bestrahlung des Probenmaterials mit einem Elektronenstrahl erzeugt wird. Die Werte sind wiederum eindeutig einem Material zuzuordnen.

## 2.8.6 Mikroskopie

### 2.8.6.1 Lichtmikroskopie

Die Erweiterung des von der Probe ausgesandten Lichts führt zu einer vergrößerten Abbildung der Probe und ermöglicht somit eine Untersuchung von Merkmalen, die mit bloßem Auge nicht zu erkennen sind. Heutige Mikroskope sind hoch entwickelt und bieten neben einer hohen Auflösung auch mehrere Kontrastverfahren. Diese müssen auf die Proben abgestimmt werden, um ein geeignetes Abbildungsergebnis zu erreichen. Das geläufigste Kontrastverfahren ist sicherlich das Hellfeld. Es kann entweder in Durchlicht oder im Auflicht betrieben werden und bildet die direkte Wechselwirkung des Lichts mit der Probe ab. Dabei strahlt das Licht parallel zum Strahlengang der Vergrößerungsoptik und wechselwirkt mit der Probe. Anschließend wird es von der Probenoberfläche durch ein System aus optischen Linsen geleitet und dabei vergrößert. Die Strahlen gelangen schließlich zum Okular bzw. einer Kamera, wo das vergrößerte Abbild betrachtet werden kann. Durch Adsorption einzelner Wellenlängenbereiche oder des gesamten auftreffenden, bzw. durchtretenden Lichts bildet sich ein Intensitäts- und Farbkontrastbild aus.



**Abb. 2.18 Lichtweg bei a) Hellfeld und b) Dunkelfeld Kontrastverfahren**

Ein weiteres Standardkontrastverfahren stellt das Dunkelfeld dar, welches nur im Modus der Auflichtmikroskopie zur Kontrastbildung herangezogen werden kann. Dabei scheint das Licht von der Seite auf den Fokuspunkt des Objektivs und tritt nicht direkt in den Strahlengang ein. Hierbei gelangt nur Licht, welches von der Proben topographie gestreut wird, zum Okular.

Durch die Verwendung von oxidierten Siliziumwafern als Substrate können mittels der Mikroskopie auch Rückschlüsse auf die Homogenität der Probe gezogen werden. Organische Schichten besitzen einen vergleichbaren Brechungsindex ( $n_{\text{Dodecansäure}} = 1,430$ ;

$n_{\text{Hexaethyldisiloxan}} = 1,434$ ;  $n_{1,5\text{-Diaminopentan}} = 1,456$ )<sup>[19]</sup> wie eine native Oxidschicht ( $n_{\text{oxid}} = 1,462$ )<sup>[200]</sup> und verändern somit den Farbeindruck der Oberfläche. Eine gleichmäßig gefärbte Probe bedeutet also auch eine mikroskopisch homogene Schichtausbildung.

Durch die sogenannte Mikrotropfenkoaleszenz lässt sich auf der Probe auch ein hydrophil-hydrophob Kontrast nachweisen. Hierfür wird das Substrat mittels einer thermostatisierten Platte heruntergekühlt bis Luftfeuchtigkeit auf ihr zu kondensieren beginnt. Da die Kondensation bevorzugt in den hydrophilen Bereichen stattfindet, können selbst strukturierte Monolagen mit dieser Methode sichtbar gemacht werden.

### 2.8.6.2 Fluoreszenzmikroskopie

Bei der Fluoreszenzmikroskopie wird zur Bilderzeugung keine externe Lichtquelle, sondern die durch Fluoreszenz in der Probe erzeugten Photonen genutzt. Die Energie für die Fluoreszenzanregung liefert eine UV-Lampe, welche mit Hilfe eines entsprechenden Filters nur die zur Anregung benötigte Wellenlänge auf die Probe strahlt. Anschließend kann ein Bild mit der gewünschten Emissionswellenlänge aufgenommen werden. Hierfür wird eine sensitive monochrome Kamera verwendet und das aufgenommene Bild nachträglich mit der entsprechenden Farbe eingefärbt. Zur Darstellung von unterschiedlichen Fluoreszenzen in einer Probe werden nacheinander einzelne Kanäle aufgenommen, eingefärbt und dann zu einem mehrfarbigen Gesamtbild überlagert.

### 2.8.6.3 Elektronenmikroskopie

Durch die Wellenlänge des Lichts ist die Auflösung von Lichtmikroskopen begrenzt. Um noch kleinere Strukturen zu untersuchen, werden die Wechselwirkungen von Elektronen mit dem Probenkörper herangezogen, da diese Strahlung eine weitaus geringere Wellenlänge als Licht besitzt. Mit den entsprechenden Elektronenmikroskopen lassen sich beinahe  $10^6$ -fache Vergrößerungen erreichen. Auch hier stehen wieder mehrere Kontrastverfahren und Detektoren bereit, um die gewünschte Information abzubilden.

## 2.8.7 Thermogravimetrische Analyse

Bei dieser thermischen Analysenmethode wird die Probe in einem feuerfesten Tiegel ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) aufgeheizt und dabei der Gewichtsverlust der Probe mit Hilfe einer Mikrowaage verfolgt. Durch die Wärmeeinwirkung werden zunächst flüchtige Stoffe, wie Lösemittelreste oder Kristallwasser, aus der Probe ausgetrieben. Bei weiterer Temperatursteigerung kommt es zu einer thermischen Zersetzung der Probe. Bei definierten Bedingungen der Atmosphäre, der Heizrate und der Probengeometrie entstehen materialcharakteristische Kurven, aus denen der Massenverlust einzelner Zersetzungstufen abgelesen werden kann.



### 2.8.8 Chromatographie

Bei der Chromatographie wird die gezielte Wechselwirkung von Molekülen mit Oberflächen ausgenutzt. Die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC), wie auch die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (engl.: *high performance liquid chromatography*, HPLC) zählen zu dem Bereich der Größenausschlusschromatographie (engl.: *size exclusion chromatography*, SEC) und erreichen ihre Trennwirkung durch das unterschiedlich schnelle Durchwandern eines Säulenmaterials von dem Analyten. Bei der GPC besteht die stationäre Phase aus einem quervernetzten, organischen Gel mit einem definierten Porendurchmesser. Bei der HPLC werden dagegen poröse Silicapartikel mit einem Durchmesser von ca. 2 - 9 µm verwendet, welche möglichst dicht in eine Säule gepackt werden. Beide Säulenmaterialien bieten eine homogene Verteilung an Poren die von dem Analyten durchströmt werden. Je kleiner die Moleküle sind, desto größer ist das ihnen zugängliche Porenvolumen und desto länger brauchen sie um die Packung zu durchwandern. Größere Moleküle können nicht in die Poren hinein diffundieren und mit deren Oberfläche wechselwirken. Sie verlassen die Säule daher früher.

Die Trennleistung einer solchen Säule kann mit der Van-Deemter-Gleichung (Gleichung 3) beschrieben werden.

Van-Deemter Gleichung<sup>[164]</sup>: 
$$H = A + \frac{B}{v} + Cv \quad (3)$$

Die Gleichung zeigt, dass die Höhe eines theoretischen Trennbodens (H) von drei Termen abhängt. Der erste Term besteht aus dem Koeffizienten A, der die sogenannte Eddy-Diffusion wiedergibt, welche den Einfluss der Säulenpackung auf den Durchtrittsweg der Teilchen beschreibt. Durch Inhomogenitäten nehmen die Moleküle unterschiedliche Wege durch die Packung und treten somit zu unterschiedlichen Zeiten wieder aus. Der zweite Term beschreibt den Einfluss der Diffusion durch die Brownsche Molekularbewegung die eine Verbreiterung des Signalpeaks bewirkt, je länger der Analyt auf der Säule ist. Der dritte Term beschreibt schließlich den Stofftransportwiderstand.

Der Einsatz von *core-shell*-Materialien wirkt sich auf alle drei Terme positiv aus. Die meist engere Größenverteilung und Reibungskräfte zwischen den rauen Oberflächen der *core-shell*-Partikel verhindern eine Expansion der gepackten Schicht und sorgen somit für ein homogenes Säulenmaterial mit geringem Eddy-Diffusions-Koeffizienten. *core-shell*-Partikel reduzieren auch das Totvolumen der Säule und schwächen somit die Diffusion in Längsrichtung ab. Durch die verringerten Porentiefen wird der Stofftransportwiderstand gesenkt, und gleichzeitig erfordern die größeren Räume zwischen den Partikeln geringere Drücke für optimale Trennergebnisse.<sup>[140]</sup>



### 3 Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war es, funktionelle Beschichtungen fester Substrate aus Polymerbürsten herzustellen und zu charakterisieren. Zum einen soll durch die Pfropfung von Polypeptoidbürsten die Bioadsorption auf verschiedenen Oberflächen reguliert werden. Hierfür wird die Ringöffnungspolymerisation von N-substituierten N-Carboxyanhydriden, welche bislang nur in Lösung beschrieben wurde, auf oberflächengepfropfte Initiatoren übertragen. Die entstehenden Schichten werden mittels AFM und Ellipsometrie auf ihre Schichtdicke hin untersucht und das Adsorptionsverhalten von biologischem Material mittels SPR und Zellstudien getestet. Desweiteren werden Wege zur Strukturierung evaluiert und die Funktionalisierbarkeit der Polymerschichten überprüft.

Zum anderen sollen Kompositschichten durch die Einlagerung von Silika-Nanopartikeln in gepfropften Polymerbürsten erzeugt werden. Hierfür werden verschiedene Polymerisationsmethoden für die Herstellung von kationischen Polymerbürsten untersucht und die Einlagerungsparameter für die Herstellung der Komposite bestimmt. Durch die entwickelte Syntheseroute bietet sich hier ebenfalls die Möglichkeit der Synthese von strukturierten Kompositschichten.

Durch die Übertragung der entwickelten Methode auf sphärische Partikel sollen schließlich sogenannte *core-shell*-Partikel hergestellt werden, die sich z. B. als stationäre Phasen für die HPLC eignen.



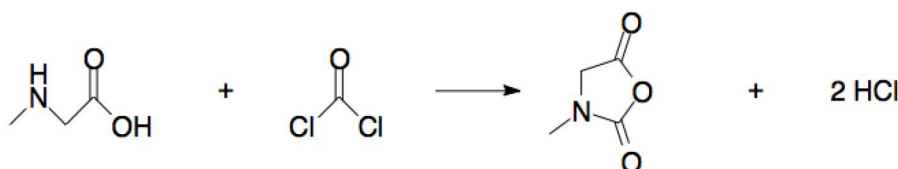
## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Polypeptoidbürsten auf Siliziumoxid

Die oberflächeninitiierte Polymerisation zielt darauf ab Polymerbürsten mit einer höheren Pfropfungsdichte als bei einem *grafting-onto*-Verfahren zu erhalten. Zusammen mit dem lebenden Charakter der Ringöffnungspolymerisation der N-Carboxyanhydride ist bei dieser Methode mit der Ausbildung von enggepfropften, unverzweigten Polymerketten mit geringer Dispersität zu rechnen, die eine vollständige Abschirmung der Oberfläche zeigen. Durch die Streckung der Polymerketten im Bürstenregime ist auch mit höheren Schichtdicken als bei einer *grafting-onto*-Methode bei vergleichbarem Polymerisationsgrad zu rechnen.

#### 4.1.1 Monomersynthese

Die Monomereinheit der Polypeptoiden besteht aus Glycinderivaten, die eine Substitution am Stickstoff tragen. Der einfachste Vertreter der N-Alkylglycine ist das N-Methylglycin, welches unter dem Trivialnamen Sarkosin bekannt ist. Eine Reaktion mit Phosgen führt, unter Abspaltung von Salzsäure (HCl), zu einem Ringschluss und der Ausbildung des N-substituierten N-Carboxyanhydrides (NNCA).<sup>[70]</sup>



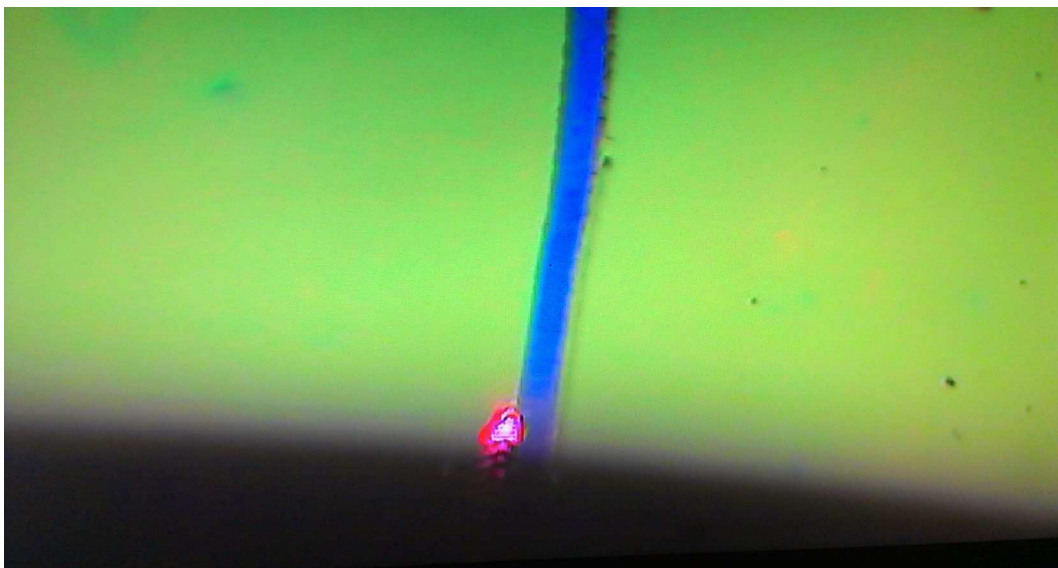
**Abb. 4.1** Synthese von N-Methylglycin N-Carboxyanhydrid durch die Reaktion von Sarkosin mit Phosgen

Da die NNCAs nicht sehr lagerstabil und anfällig gegen Feuchtigkeit sind,<sup>[63]</sup> wurden jeweils nur kleine Chargen hergestellt und anschließend im Kühlschrank einer Glovebox aufbewahrt. Zur Überprüfung der einzelnen Chargen wurde die Schmelzpunktmessmethode verwendet. Der Schmelzpunkt wird in der Literatur mit  $104 \pm 2$  °C angegeben<sup>[70,79]</sup> und konnte für die einzelnen Chargen bestätigt werden.

NNCA mit längeren Substitutionsgruppen können nicht auf diesem direkten Weg hergestellt werden und wurden nach dem vom Fetsch et al.<sup>[70]</sup> beschriebenen Verfahren synthetisiert. Neben dem hydrophilen Sarkosin-NCA wurde nBuGly-NCA als hydrophobes Beispielsonomer verwendet.

#### 4.1.2 Substrate

Als Substrate wurden polierte Siliziumwafer verwendet, die zusätzlich hydrothermisch oxidiert wurden. Die Dicke der Oxidschicht wurde für jede Probe mittels Ellipsometrie bestimmt und betrug ca. 300 nm. Da die synthetisierten Polymerschichten einen ähnlichen refraktiven Index wie  $\text{SiO}_2$  besitzen<sup>[19]</sup>, gelangt Licht bis zum Grundmaterial wo es reflektiert wird. In Abhängigkeit der optischen Weglänge interferieren Lichtwellen unterschiedlicher Wellenlängen beim Wiederaustritt aus den Schichten. Dadurch ändert sich der Farbeindruck und es ergibt sich ein gut sichtbarer Farbkontrast der Oberfläche mit steigender Polymerschichtdicke von Blau nach Rot. Dies vermittelt einen schnellen Eindruck über das Gelingen eines Experimentes und lässt auch Rückschlüsse auf die Homogenität der gebildeten Schicht zu. Abb. 4.2 zeigt die AFM-Messung von homogenen Peptoidbürsten. Die Schicht wurde mit einer Kanüle eingeritzt, um eine Kante zur Schichtdickenbestimmung zu erhalten. Der Kratzer erscheint in kräftigem Blau des Grundmaterials während die Polymerschicht grün erscheint.



**Abb. 4.2 Lichtmikroskopische Aufnahme einer eingeritzten Polymerschicht während einer AFM-Messung**

Zur Reinigung und Aktivierung wurden die Wafer in Piranha-Lösung, eine Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid (30 % in  $\text{H}_2\text{O}$ ) im Verhältnis 3:1, gegeben. Während einer Einwirkzeit von 30 min bei 90 °C werden alle organischen Verunreinigungen von der Oberfläche entfernt und gleichzeitig die Oberfläche durch das Einbringen von freien Hydroxylgruppen für die spätere Silanisierung aktiviert.

### 4.1.3 Silanbasierte Initiatorschichten

Als Initiatoren für die oberflächeninitiierte Ringöffnungspolymerisation (engl.: *surface-initiated ring-opening polymerization*, SI-ROP) von N-substituierten N-Carboxyanhydriden eignen sich, analog zur Polymerisation in Lösung, aliphatische, oberflächengebundene, primäre Amine. Ein etabliertes Verfahren zur Aminmodifizierung von Metalloxidoberflächen bedient sich dazu Aminopropylsilanen,<sup>[165,166]</sup> die eine selbstorganisierte Monolage bilden können. Bei diesen befindet sich die Aminogruppe endständig an einem Propylspacer, der an ein Siliziumatom gebunden ist, welches zudem eine oder mehrere Alkoxygruppen trägt. Durch Hydrolyse werden die Alkoxygruppen abgespalten und das Silan bindet kovalent an die Hydroxygruppen der Oberfläche. Daraus resultiert eine dichtgepackte Aminopropylsilan-(APS) Monolage. Bei dem hier verwendeten Verfahren bildet sich die APS-Schicht aus einer 5 vol% Lösung von 3-Aminopropyl-trimethoxysilan (APTMS) in trockenem Aceton.

Die Qualität der resultierenden Monolage wurde bereits früher untersucht. Das verwendete Verfahren führt zu einer dichtgepackten APS-Monolage mit einer Schichtdicke von  $d = 0,72 \text{ nm}$  und einem statischen Wasserkontaktwinkel von  $\Theta = 55^\circ \pm 3^\circ$ .<sup>[123]</sup> Die in der Literatur angegebenen Werte reichen von  $40^\circ$  bis  $65^\circ$ .<sup>[95,167,168]</sup> Der gemessene Kontaktwinkel stimmt mit den Werten aus der Literatur überein und wurde als Kontrollmittel für die Ausbildung einer homogenen Monolage bei den einzelnen Chargen herangezogen.

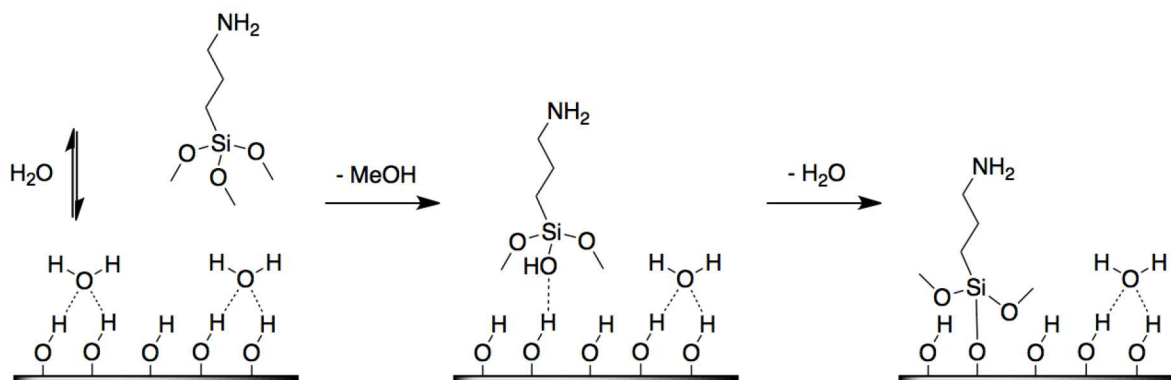


Abb. 4.3 Oberflächenreaktion von APTMS<sup>[167]</sup>

Die Verwendung von Aceton als Lösemittel führt zur Ausbildung einer Schiffsbases und damit zum temporären Verlust der endständigen Aminfunktion. Durch ausgiebiges Spülen mit Wasser wird die Iminbildung wieder rückgängig gemacht und die endständige Aminfunktion liegt wieder vor. Abb. 4.4 zeigt die Ergebnisse der XPS-Messung einer APS-Monolage.

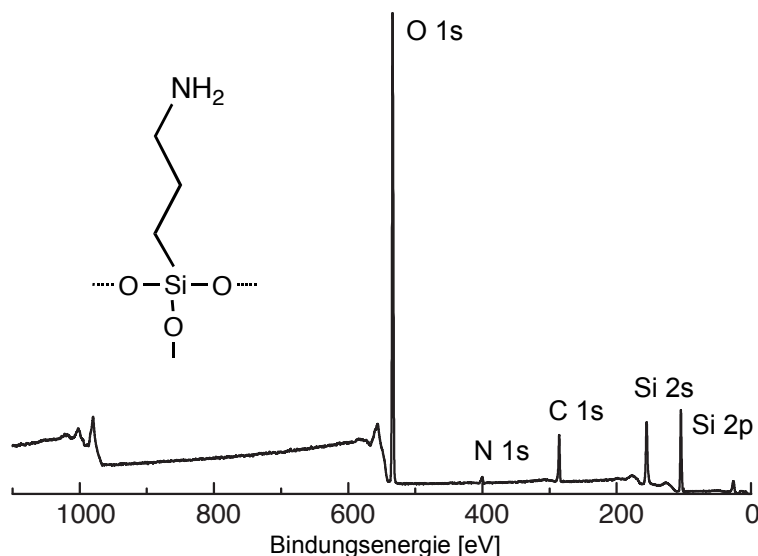


Abb. 4.4 XPS Daten einer APS Monolage

#### 4.1.4 Oberflächeninitiierte Ringöffnungspolymerisation

Die Polymerisationsexperimente wurden standardmäßig in einer 1 M NNCA Lösung in Benzonitril durchgeführt, da für dieses Lösemittel hohe Polymerisationsraten bei Raumtemperatur beobachtet werden konnten.<sup>[70]</sup> Unter inerter Atmosphäre wurden APS tragende Siliziumwafer in die Monomerlösung gegeben und diese für 48 h gerührt. Nach dem Ablauf der Reaktionszeit wurden die Proben entnommen und sorgfältig mit  $\text{CHCl}_3$  und destilliertem Wasser gespült. Nach dem Trocknen im Stickstoffstrom konnte aber keine Oberflächenpolymerisation nachgewiesen werden. Ellipsometriemessungen zeigten keinen Schichtzuwachs und auch die Kontaktwinkelmessungen zeigten keine Änderung der Hydrophilie auf der Probenoberfläche. Da sich in der Lösung aber dennoch Polymer bildete, wurde angenommen, dass eine Initiation durch Wasser stattgefunden hat, welche die SI-ROP kompetitiv verhinderte. Daher wurden die Oberflächen im Vakuum getrocknet und in der Glovebox mit trockenem ACN gespült, um jegliche oberflächengebundenen Wassermoleküle zu beseitigen. Auch nach diesen Maßnahmen konnte keine Polymerisation auf der Oberfläche festgestellt werden. In Lösung fand dabei weiterhin die Reaktion statt, die vermutlich durch Wasserspuren in den Lösemitteln initiiert wurde.

Nachdem adsorbiertes Wasser als Ursache für die ausbleibende Polymerisation ausgeschlossen werden konnten, wurde untersucht, ob der Protonierungsgrad der Aminogruppen die Polymerisation unterbindet. Wie in Abb. 4.6 dargestellt, kann der Propagationsschritt der Polymerisation mit der gezielten Zugabe von Säuren und Basen nicht nur kontrolliert<sup>[169]</sup> sondern auch gänzlich gestoppt und anschließend wiederbelebt werden.<sup>[170]</sup> Dieser Effekt beeinflusst auch die oberflächeninitiierte Polymerisation, da die

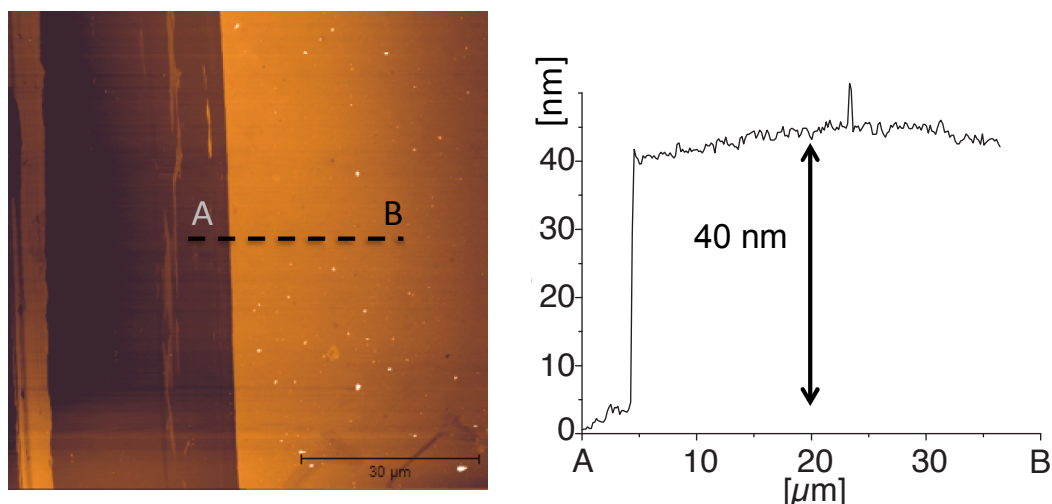


APS-Schichten bei der Herstellung mit Wasser gespült werden. (vergleiche Kapitel 7.10) Durch ihren basischen Charakter werden die Aminogruppen während den Spülschritten protoniert und können nicht mehr initiieren. Zur Deprotonierung wurden die Substrate vor ihrer Verwendung mit einer stärkeren Base (Triethylamin, TEA in ACN) gespült.<sup>[95]</sup> Trotz der Deprotonierungsschritte konnte anschließend keine Polymerisation gestartet werden. Auch nach einer Polymerisationszeit von sieben Tagen wurden keine mittels AFM messbaren Schichtdicken erreicht. Lediglich der Kontaktwinkel mit Wasser nahm von ca.  $56^\circ$  auf ca.  $45^\circ$  ab. Für eine flächendeckende Schicht aus stark hydrophilen Polysarkosinbürsten ist aber ein deutlich kleinerer Kontaktwinkel zu erwarten. Daher deutet die Abnahme des Kontaktwinkels lediglich auf eine geringe Pfropfung oder aber eine Physisorption einzelner Polymerketten hin.

Aus diesen Ergebnissen wurde geschlossen, dass die Gruppen nicht vollständig deprotoniert werden konnten oder durch den Kontakt mit der Reaktionslösung wieder protoniert werden. Wie in Kapitel 4.1.1 beschrieben, entsteht bei der Synthese der NNCA's auch Salzsäure, die zumindest in Spuren noch im Produkt vorhanden sein kann. Diese geringen Mengen reichen aber offensichtlich aus, um die Oberflächenreaktion zu unterdrücken.

Eine flächendeckende Oberflächenpolymerisation konnte erst durch die direkte Zugabe von TEA zur Polymerisationslösung erreicht werden. Die Base neutralisiert dabei die Säuremoleküle und deprotoniert die Aminogruppen der oberflächengebundenen Initiatoren, so dass diese Polymerisation erfolgreich verläuft.

In den ersten Experimenten wurden  $100\ \mu\text{L}$  TEA zur Reaktionslösung gegeben. Daraus resultierte eine sehr homogene Polymerschicht mit einem sehr geringen Wasserkontaktwinkel von  $\theta < 20^\circ$ . In Abb. 4.5 ist ein charakteristischer AFM-Scan einer Polypeptoidschicht gezeigt. Hier zeigt sich ebenfalls die Homogenität an der geringen Oberflächenrauigkeit.

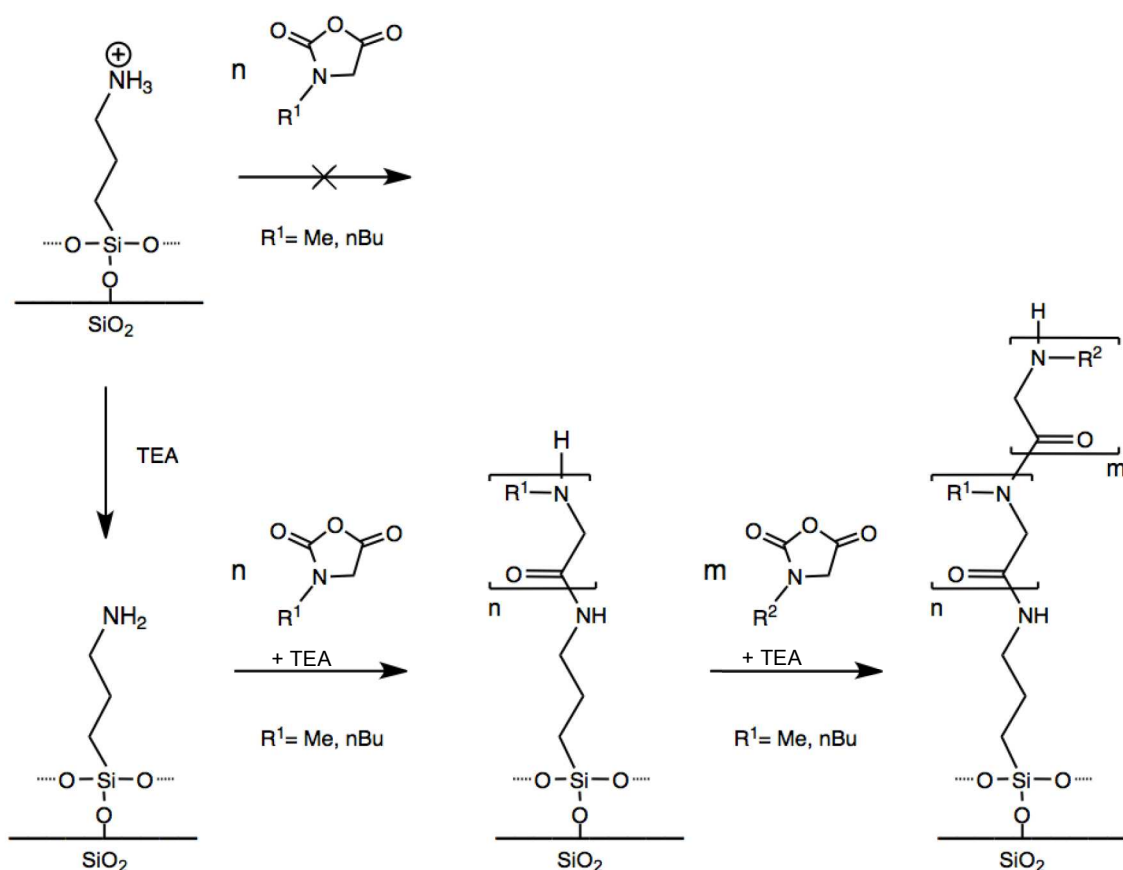


**Abb. 4.5 Charakteristischer AFM-Scan einer Polypeptoid-Schicht**

In weiteren Experimenten wurde der Einfluss der Basenmenge untersucht. Es konnte dabei allerdings kein Zusammenhang zwischen der zugegebenen Menge an TEA und der Polymerisation festgestellt werden. Dies lässt sich über die geringe Stoffmenge der Initiatorgruppen auf der Oberfläche erklären. Aus diesem Grund erfolgt die Zugabe der Base in jedem Fall im Überschuss. Ein nachweisbarer Einfluss auf die Polymerisation kann aber nur durch stöchiometrische Zugaben erhalten werden.<sup>[170]</sup>

Für die Folgeexperimente wurde ein Basenvolumen von 20  $\mu\text{L}$  zugegeben, da dieses noch zuverlässig bestimmt werden kann um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten, aber gleichzeitig den Eintrag von Wasser und weiteren Verunreinigungen reduziert.

In Abb. 4.6 ist das Reaktionsschema der oberflächeninitiierten Polymerisation von N-substituierten Glycin N-Carboxyanhydriden auf aminofunktionalisierten Substraten dargestellt.

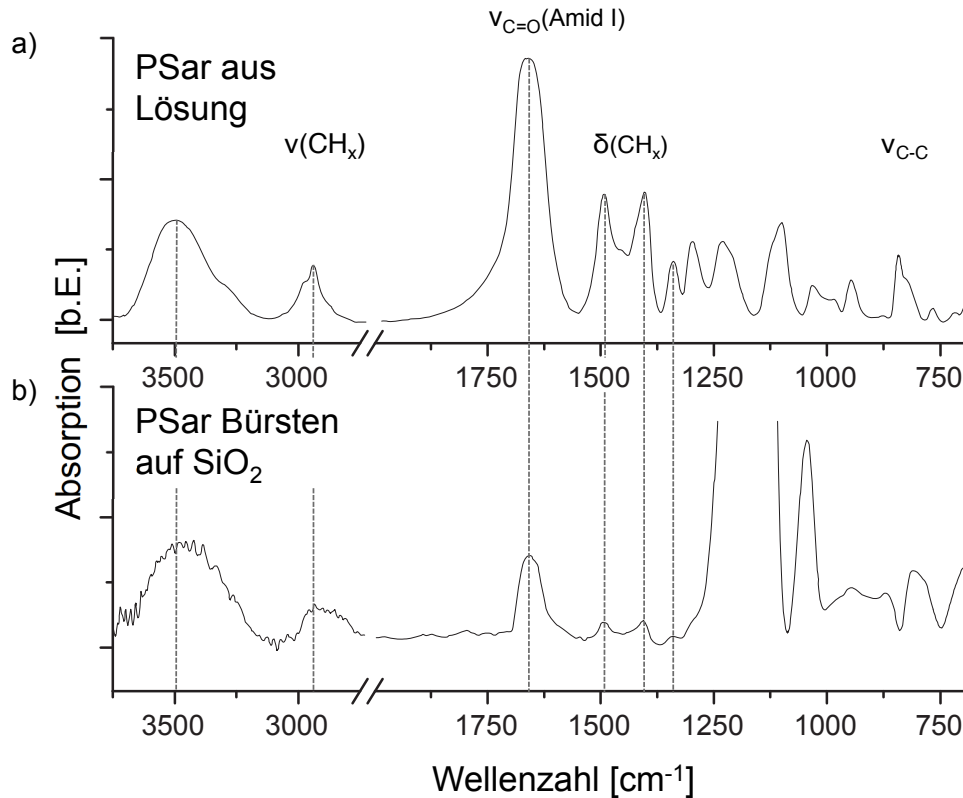


**Abb. 4.6 Reaktionsschema der Oberflächeninitiierten Polymerisation von N-substituierten Glycin N-Carboxyanhydriden auf aminofunktionalisierten Substraten**

## 4.1.5 Spektroskopische Nachweismethoden

### 4.1.5.1 IR-Spektroskopie

Die erhaltenen Polymerschichten wurden nach der Aufreinigung mittels spektroskopischer Methoden untersucht. Abb. 4.7 zeigt die Ergebnisse von IR-Messungen von gepfropften Polysarkosinbürsten und vergleicht diese mit einer in Lösung polymerisierten Probe.

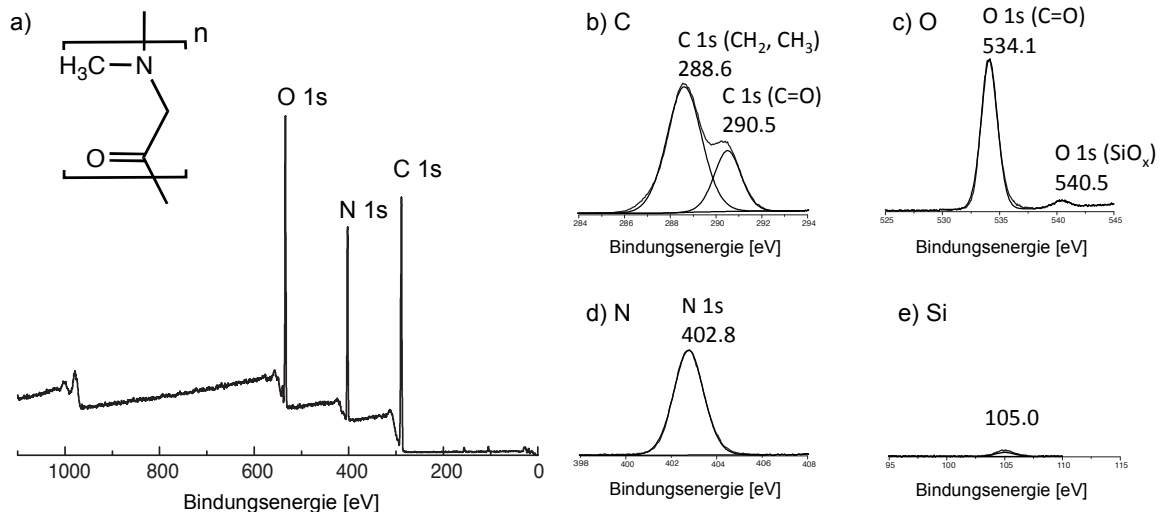


**Abb. 4.7 IR-Spektren von a) PSar aus Lösung und b) gepfropften PSar-Bürsten auf einem  $\text{SiO}_2$ -Wafer**

In beiden Spektren sind die charakteristischen Banden des Polysarkosin enthalten. Bei  $800 \text{ cm}^{-1}$  sind die C-C Streckschwingungen zu erkennen. Im Bereich von  $1380 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1540 \text{ cm}^{-1}$  liegen jeweils zwei Banden, die zu den Deformationsschwingungen von Methyl- und Methylengruppen zugeordnet werden. Bei einer Wellenzahl von  $1650 \text{ cm}^{-1}$  ist die Bande der C=O Streckschwingung (Amid I) zu erkennen. Die Amid II Bande, welche auf der N-H-Schwingung beruht ist durch die Substitution des Stickstoffs in den Peptoiden nicht zu sehen. Im oberen Wellenzahlenbereich sind schließlich die C-H<sub>x</sub> Streckschwingungen ab etwa  $2930 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Die breite Bande bei  $3400 \text{ cm}^{-1}$  wird durch Wasser verursacht. Der Fingerprintbereich im Spektrum der Oberfläche wird vor allem von der  $\text{SiO}_2$ -Schwingung des Substrates dominiert. Dennoch sind auch hier alle bereits beschriebenen Banden zu erkennen, so dass die erfolgreiche Pfropfung von Peptoidbürsten bestätigt wird.

#### 4.1.5.2 XP-Spektroskopie

Neben der IR-Spektroskopie wurde auch eine XPS Messung durchgeführt. In Abb. 4.8 ist das erhaltene Spektrum der Polysarkosin Bürsten dargestellt.

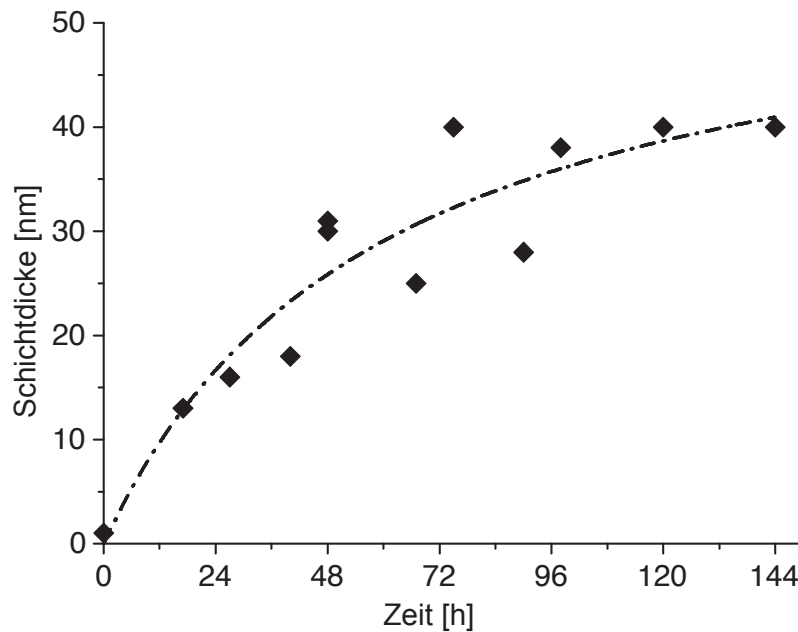


**Abb. 4.8 a) XPS-Spektren von Polysarkosinbürsten auf Siliziumsubstrat, b) Detailmessungen für Kohlenstoff, c) Sauerstoff, d) Stickstoff und e) Silizium**

Auch in diesem Experiment konnten alle zu erwartenden Peaks nachgewiesen werden. Vergleicht man den Übersichtscan Abb. 4.8 a mit der in Abb. 4.4 gezeigten Messung der APS-Monolage, fällt auf, dass die Siliziumsignale nach der Polymerisation fast vollständig verschwinden. Auch im Detailscan für Silizium Abb. 4.8 e ist nurmehr eine geringe Intensität nachzuweisen. Dies ist auf die Abschirmung des Grundmaterials durch die dichte Polymerschicht zurückzuführen. Im Bereich der Kohlenstoffbanden Abb. 4.8 b wurden zwei Peaks im Verhältnis 2:1 nachgewiesen. Diese beruhen auf den unterschiedlich gebundenen Kohlenstoffatomen im Polymer:  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  und  $\text{C=O}$ . Die gemessene Bindungsenergie für Sauerstoff in Abb. 4.8 c stimmt mit den erwarteten Werten für eine Carbonylgruppe überein.

#### 4.1.6 Entwicklung der Polymerschichtdicke

Zur Untersuchung der Schichtdickenentwicklung als Funktion der Polymerisationszeit wurden einzelne Substrate für unterschiedliche Zeiten polymerisiert, aufgearbeitet und anschließend mittels AFM oder Ellipsometrie vermessen. Da auch bei der oberflächeninitiierten Polymerisation der NNCA's von einer lebenden Polymerisation auszugehen ist, wäre ein lineares Verhalten der Schichtdickenentwicklung zu erwarten. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Abb. 4.9 dargestellt.

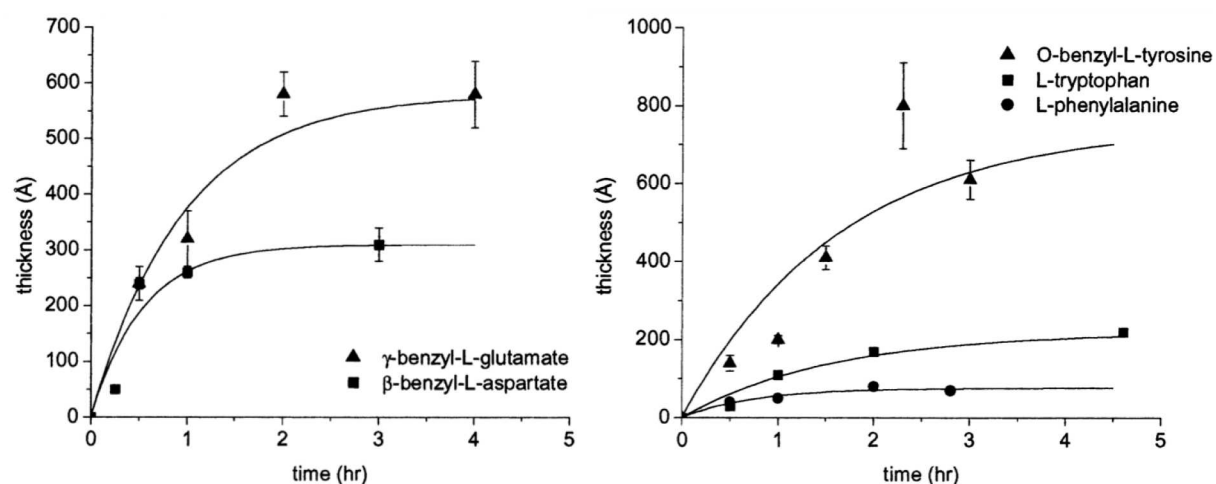


**Abb. 4.9 Entwicklung der Schichtdicke in Abhängigkeit der Polymerisationszeit**

Der Graph zeigt, dass der Schichtdickenzuwachs nicht konstant ist, sondern mit der Polymerisationszeit abnimmt. Zu Beginn kann eine Zuwachsrate von 0,55 nm/h beobachtet werden, bei längeren Polymerisationszeiten werden ab ca. 40 nm nur mehr sehr geringe Zuwächse beobachtet.

Im Vergleich der Daten mit der Polymerisation von Peptiden auf Oberflächen fällt auf, dass die SIROP der NNCAs wesentlich langsamer abläuft. Bei der Polymerisation von natürlichen Aminosäuren werden vergleichbare Schichtdicken bereits nach einigen Stunden und nicht erst nach Tagen erreicht. Allerdings verringern sich die Zuwachsraten der Schichtdicke ebenfalls mit der Zeit.<sup>[86-88, 91]</sup> In Abb. 4.10 sind die Daten gezeigt, die Lee und Frank zur oberflächeninitiierten Gasphasenpolymerisation von verschiedenen Poly(Aminosäuren) veröffentlicht haben. Als mögliche Erklärung wird in der Literatur die Ausbildung von Sekundärstrukturen genannt. Durch die Ausbildung von  $\alpha$ -Helix oder  $\beta$ -Faltblatt Strukturen orientiert sich das Kettenende von der Grenzfläche weg und kann deshalb nicht mehr von nachkommendem Monomer erreicht werden. Die Polymerisationsgeschwindigkeit verlangsamt sich also durch die gesunkene Zahl an zur Verfügung stehenden aktiven Kettenenden. Damit lässt auch der Schichtdickenzuwachs und die Steigung des Graphen nach.

Eine Ausbildung von Sekundärstrukturen wird bei den Peptoiden durch die Substitution am Stickstoffatom verhindert. Daher sollte dieses Phänomen bei der Polymerisation von N-substituierten Monomeren nicht auftreten. Da dennoch ein ähnliches Polymerisationsverhalten beobachtet werden kann, ist davon auszugehen, dass weitere Gründe für die nachlassende Polymerisationsgeschwindigkeit verantwortlich sind.

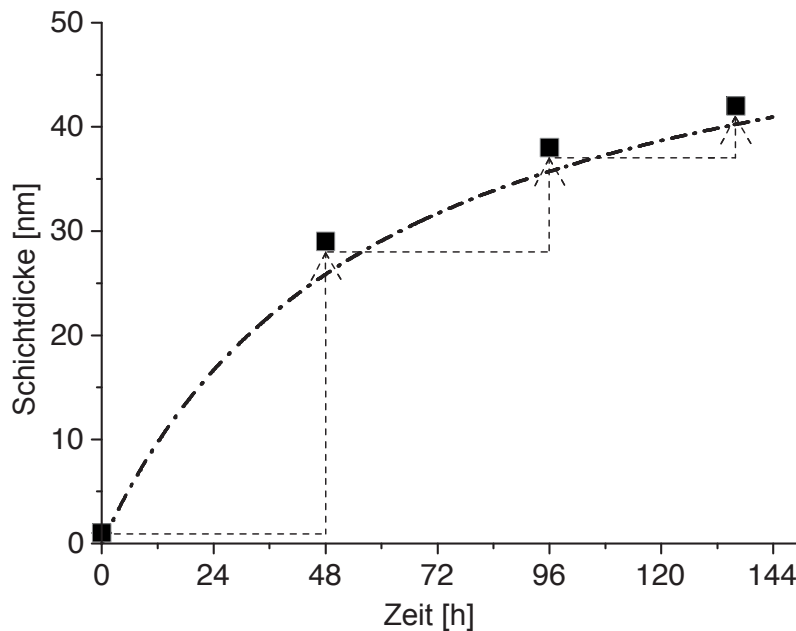


**Abb. 4.10** Durch oberflächeninitiierte Gasphasenpolymerisation erhaltene Schichtdicke von  
a) Klasse I (Ester) und b) Klasse III (Aromaten) Poly(Aminosäuren) aufgetragen als Funktion  
der Reaktionszeit aus Lee und Frank<sup>[91]</sup>

#### 4.1.7 Konsekutive Polymerisation

Eine weitere Erklärung für die abnehmende Polymerisationsrate könnte die steigende Viskosität der Polymerisationslösung und die damit einhergehende Diffusionshemmung der Monomere liegen. Durch Verunreinigungen, wie etwa nicht auszuschließende Wassergehalte der Lösemittel, werden auch Polymere in Lösung gebildet. Dadurch nimmt nicht nur die Konzentration an Monomer ab, sondern auch die Viskosität der Lösung zu. Dies führt zu einer gehemmten Monomerdiffusion zu den aktiven, oberflächengebundenen Kettenenden. Zudem können Polymerketten aus der Lösung auf der Oberfläche physisorbieren und durch Abschirmung der aktiven Gruppen die Polymerisation hemmen. In den folgenden Experimenten wurde dieser Einfluss untersucht.

Um den möglichen Einfluss der Viskosität auf die Entwicklung der Schichtdicke zu untersuchen, wurden konsekutive Polymerisationen durchgeführt. Hierfür wurde eine Probe nach der Polymerisationszeit  $t$  aus der Reaktionslösung genommen, gespült, charakterisiert und anschließend für eine weitere Polymerisation in eine neue Reaktionslösung gegeben. Dieser Vorgang wurde dreimal wiederholt. Abb. 4.11 zeigt, dass der Zuwachs an Schichtdicke auch bei der konsekutiven Polymerisation von Stufe zu Stufe kleiner wird. Im Vergleich mit den Daten der direkten Polymerisation zeigt sich zudem eine sehr gute Übereinstimmung der Schichtdickenentwicklung für die stufenweise und die direkte Polymerisation für eine gemeinsame Gesamtpolymerisationszeit.



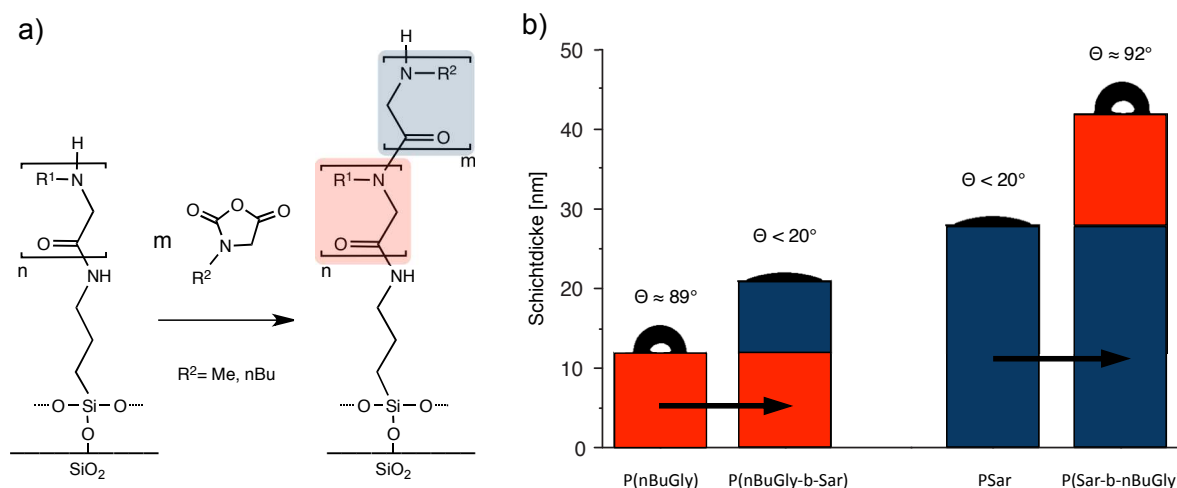
**Abb. 4.11 Entwicklung der Schichtdicke bei konsekutiver Polymerisation**

Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die Diffusionsgeschwindigkeit des Monomers zu den reaktiven Kettenenden nicht die Ursache für die Abnahme der Polymerisationsrate ist. Die Entwicklung scheint mechanistische Gründe zu haben, die spezifisch für die Oberflächenpolymerisation von NCAs sind und in dieser Arbeit nicht umfassend aufgeklärt werden konnten.

#### 4.1.8 Heterogene Blockcopolymerbürsten

Die beschriebenen Versuche zur konsekutiven Polymerisation zeigen, dass es möglich ist die Oberflächenpolymerisation durch die Zugabe neuer Monomerlösung fortzusetzen. In weiteren Experimenten wurde gezeigt, dass dies auch für die Ausbildung von heterogenen Blockcopolymerbürsten gilt. Hierbei wurden die Proben nach einer ersten Polymerisation mit N-Methylglycin N-Carboxyanhydrid (Sarkosin-NCA) bzw. N-Butylglycin N-Carboxyanhydrid (nBuGly-NCA) gereinigt und die Schichtdicke bestimmt. Anschließend wurden die Proben in eine Reaktionslösung des jeweils anderen Monomers gegeben, um die Polymerisation fortzuführen. Die Auswertung der Schichtdicken zeigt, dass in beiden Fällen ein deutlicher Zuwachs der Schichtdicke nachgewiesen werden konnte.

Dabei ist es unerheblich, ob mit hydrophilen oder hydrophoben Polymerbürsten begonnen wird. Die Untersuchung der Kontaktwinkel zeigt, dass die Blockcopolymerbürsten die gleichen Kontaktwinkel wie die Homopolymerbürsten zeigen. Der jeweils neue Block definiert also die Oberflächeneigenschaften. Dies spricht für eine hohe Pfropfungsdichte und somit für ein exzellentes Screening der Oberfläche durch die zweite Polymerschicht.



**Abb. 4.12 a) Reaktionsschema einer konsekutiven Polymerisation mit unterschiedlichen Monomeren b) Entwicklung der Schichtdicke und des Kontaktwinkels bei Blockcopolymerbürsten**

Die Möglichkeit der stufenweisen Polymerisation unterstreicht abermals den lebenden Charakter der Reaktion und eröffnet weitere Synthesemöglichkeiten für den definierten Aufbau von definierten Polymerschichten.

## 4.2 Polypeptoidbürsten auf Gold-Oberflächen

### 4.2.1 Substrate

Als Substrat für die goldbasierten Experimente dienen kommerziell erhältliche Wafer, die mit einer Haftvermittlerschicht aus 9 nm Titan und einer 30 nm dicken Goldschicht bedampft wurden. Die Verwendung von Goldoberflächen ist in vielerlei Hinsicht interessant, da Gold durch seine hohe Leitfähigkeit und seinen inerten Charakter häufig als Beschichtung verwendet wird. Zudem lassen sich Goldoberflächen durch das sogenannte Mikro-Kontakt-drucken (engl.: *micro contact printing*,  $\mu\text{CP}$ ) auf eine einfache und effektive Weise strukturieren. Vergleiche hierzu auch Kapitel 4.3.2.

### 4.2.2 Initiatorschicht

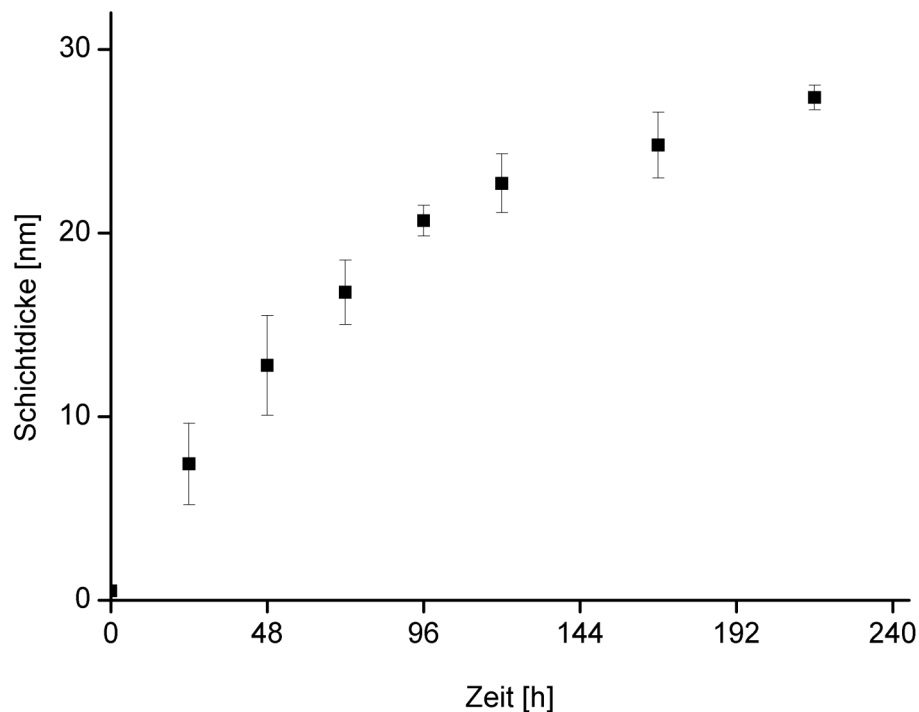
Als Initiatormoleküle dienen bei diesen Experimenten Thiole. Diese binden selektiv auf Goldoberflächen und sind mit einer Vielzahl unterschiedlicher Kopfgruppen erhältlich. In dieser Arbeit werden standardmäßig Monolagen aus 11-Amino-1-undecanthiol (AUDT) verwendet. Diese Verbindung trägt eine endständige Aminogruppe, die über einen aliphatischen Spacer mit der Thiol-Ankergruppe verknüpft ist. Zur Funktionalisierung werden



die Oberflächen über Nacht in eine stark verdünnte ethanolische AUDT-Lösung gelegt. Durch die Van-der-Waals Kräfte zwischen den Spacern ordnen sich die Moleküle selbstständig auf der Oberfläche an und bilden eine dichte Monolage aus AUDT.

### 4.2.3 Polymerisation

Die Polymerisation auf den aminfunktionalisierten Goldsubstraten wurde nach dem in Kapitel 4.1.4 vorgestellten Verfahren durchgeführt. Da bei dem kommerziell erhältlichen AUDT die Amingruppe protoniert als Hydrochloridsalz vorliegt, ist auch hier die Zugabe einer Base zur Polymerisationslösung unerlässlich. Die Entwicklung der Schichtdicke auf den Goldsubstraten (Abb. 4.13) zeigt ein ähnliches Verhalten wie die Entwicklung der Schichtdicke auf den  $\text{SiO}_2$ -Substraten (Abb. 4.9). Zu Beginn der Polymerisation ist ein starker Anstieg zu beobachten, der bei höheren Polymerisationszeiten nachlässt. Bei ca. 30 nm wird wiederum ein Plateau erreicht, bei dem auch eine längere Polymerisationszeit zu keinem weiteren Schichtdickenzuwachs führt. Dieser Wert ist etwas geringer als bei den APS-Schichten, was daran liegen könnte, dass die Monolagen aus AUDT eine höhere Initiator-dichte aufweisen, wodurch die Polymerbürsten während der Polymerisation eine größere sterische Hinderung erfahren und die Polymerisation bereits früher zum Stillstand kommt.



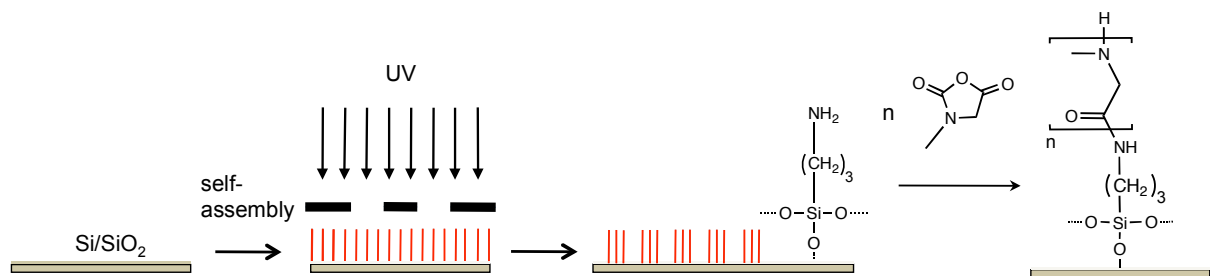
**Abb. 4.13 Entwicklung der Schichtdicke auf Goldsubstraten**

### 4.3 Strukturierte Polypeptoidbürsten

Gerade in den Bereichen der Sensortechnik und bei der Verwendung als Microarrays werden nicht nur homogene Polymerschichten sondern auch Oberflächen mit diskreten, komplexen Strukturen benötigt. Die Verwendung von zweidimensionalen Initiatorschichten macht die oberflächeninitiierte Ringöffnungspolymerisation der NNCA's für viele etablierte Strukturierungsverfahren zugänglich. Mit der UV-Strukturierung und dem  $\mu$ CP wird dies in den folgenden Experimenten realisiert.

#### 4.3.1 UV-Strukturierung

Das Konzept der UV-Strukturierung, auch UV-Lithographie genannt, ist in Abb. 4.14 dargestellt. Dabei werden homogene Schichten mit einer metallischen Maske, z. B. eines TEM-Grids, belegt und anschließend mit einer starken UV-Quelle bestrahlt. Das Licht zerstört dabei die Initiatorschicht in den bestrahlten Bereichen und die anschließende Polymerisation findet nur in den vorher beschatteten Bereichen statt.

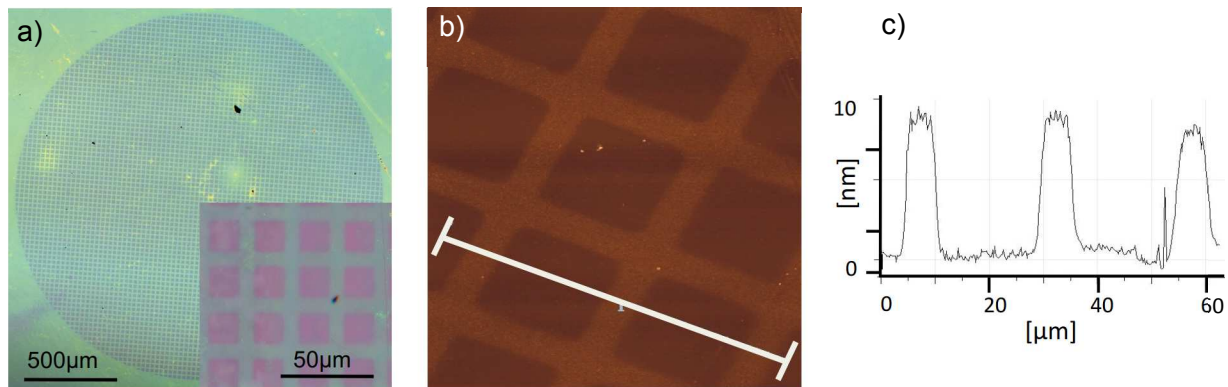


**Abb. 4.14 Schematische Darstellung der UV-Lithographie: Die homogene Initiatorschicht wird durch eine Maske mit UV-Licht bestrahlt und anschließend polymerisiert**

Dieses Verfahren eignet sich vor allem, um die in Kapitel 4.1.3 beschriebenden silanbasierten Initiatorschichten zu strukturieren. Als Fotomaske wurde ein 1000 mesh thin bar TEM Netzchen aus Gold verwendet. Dieses besitzt ca. 1000 quadratische Öffnungen pro Inch (25,4 mm) und besitzt laut Herstellerangaben eine Stegbreite von  $7,5\ \mu\text{m}$ .

In Abb. 4.15 zeigen Lichtmikroskopaufnahmen, dass durch diese Technik in kurzer Zeit eine Mikrostruktur auf einer Fläche von mehreren Quadratmillimetern erzeugt werden kann. Der Farbkontrast der Aufnahmen zeigt, dass eine Struktur mit homogener Schichtdickenverteilung der Polymerbürsten entstanden ist.

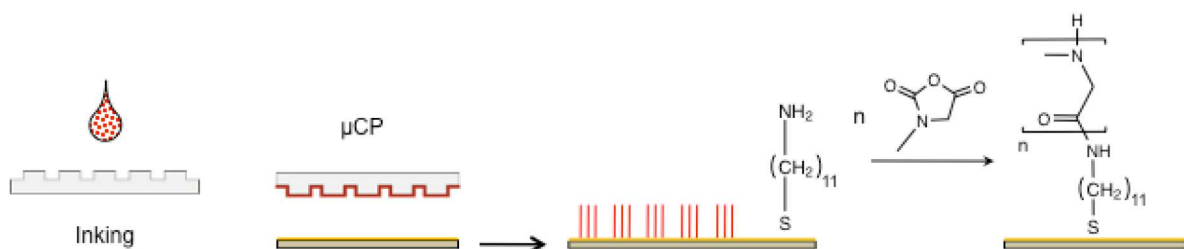
Es sind allerdings Randeinflüsse an den Strukturen zu erkennen. Durch eine nicht perfekt anliegende Maske kann gestreutes Licht auch auf die eigentlich abgeschatteten Bereiche fallen, was eine Ausbildung von unscharfen Strukturkanten zur Folge hat. Dies ist im gezeigten Höhenprofil eines AFM-Scans (Abb. 4.15 rechts) ersichtlich.



**Abb. 4.15 a) Mikroskopieaufnahmen von strukturierten PSar-Bürsten nach der SI-ROP einer photolithographisch strukturierten APS-Monolage auf einem Siliziumwafer b) AFM Scan der Strukturen und c) Auswertung des Höhenprofils der Messung an der in b) dargestellten Linie**

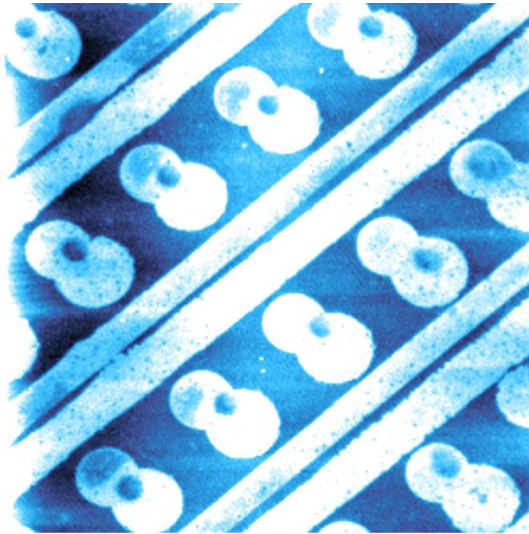
### 4.3.2 Micro-Contact-Printing

Das  $\mu$ CP-Verfahren wurde erstmals 1993 von der Gruppe um Whitesides entwickelt und eignet sich zur strukturierten Auftragung von oberflächenaktiven Substanzen.<sup>[171]</sup> Das Verfahren ist schematisch in Abb. 4.16 dargestellt.



**Abb. 4.16 Schematische Darstellung des  $\mu$ CP-Verfahrens: Ein Stempel überträgt Initiatorlösung strukturiert auf die Probenoberfläche und wird anschließend polymerisiert**

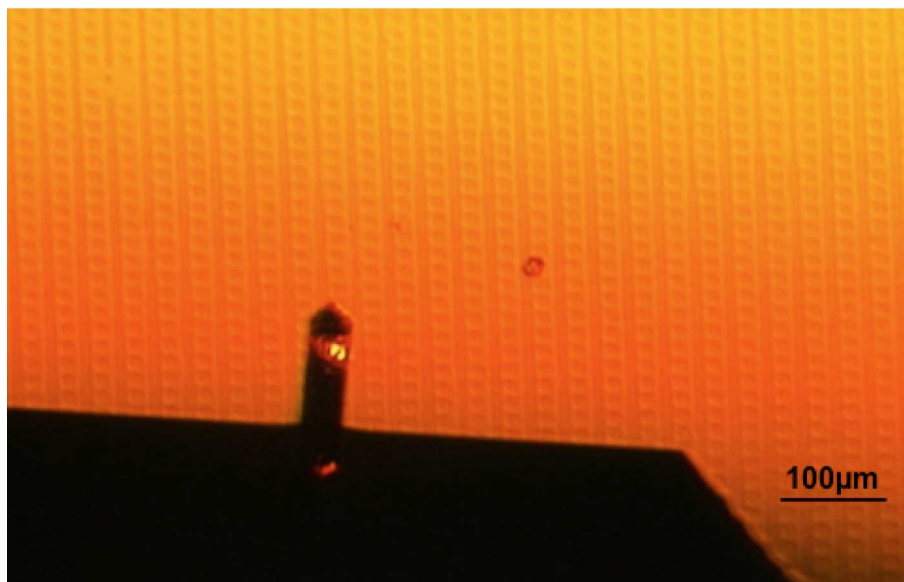
Der erste Schritt besteht aus dem sogenannten „inking“. Dabei wird ein Stempel aus Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) mit einer stark verdünnten Lösung der oberflächenaktiven Substanz benetzt. Während das Lösungsmittel langsam verdunstet, lagern sich die Moleküle an der Grenzfläche zwischen dem Stempel und dem Lösemitteltropfen an. Nach ca. 15 min wird durch einen Inertgasstrom die restliche Lösung abgeblasen und der Stempel getrocknet. Anschließend wird der Stempel auf die Oberfläche gelegt und leicht angedrückt, um einen guten Kontakt zu gewährleisten. Für ein gutes Druckergebnis muss darauf geachtet werden, dass der Stempel nicht verrutscht oder zu fest angedrückt wird, da es sonst zu Fehldruckphänomenen, wie in Abb. 4.17 gezeigt, kommt. In bestimmten Fällen eröffnen diese Phänomene als sogenanntes „dynamic contact printing“ aber auch weitere Gestaltungsmöglichkeiten.<sup>[172]</sup>



**Abb. 4.17 Double-Tap Fehldruckphänomen beim  $\mu$ CP**

Werden hingegen alle Verfahrensschritte sorgfältig ausgeführt, eignet sich die Technik dazu, in kurzer Zeit komplexe Strukturen auf der Oberfläche zu erzeugen. Durch den Einsatz eines Rollstempels ist das Verfahren auch in größerem Maßstab anwendbar und macht sogar eine kontinuierliche Anwendung denkbar.<sup>[173]</sup>

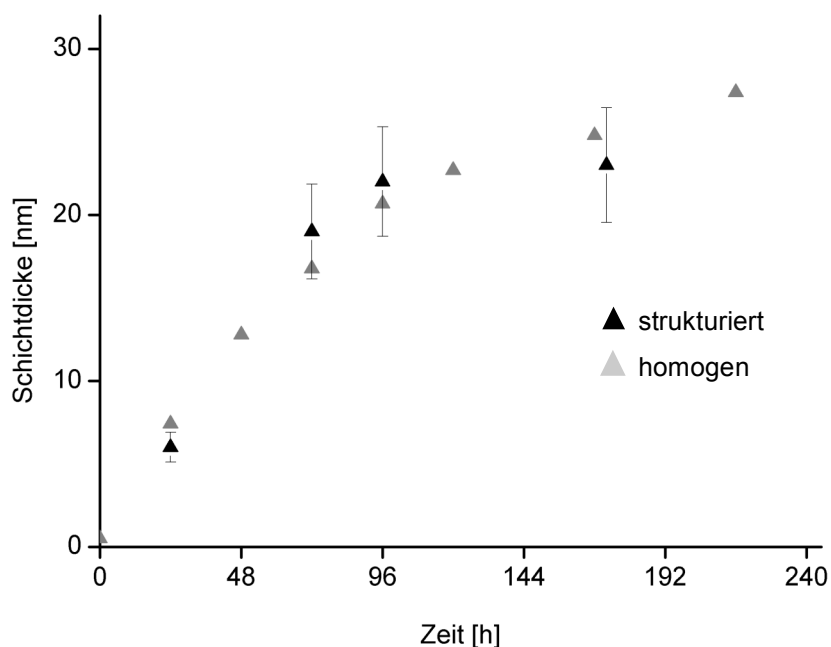
Die so hergestellten Strukturen bestehen aus einer dichten Monolage der Initiatormoleküle. Durch anschließende Polymerisation lassen sich die Strukturen verstärken und strukturierte Polymerbürsten generieren.



**Abb. 4.18 Lichtmikroskopische Aufnahme einer durch  $\mu$ CP strukturierten Oberfläche während einer AFM-Messung**

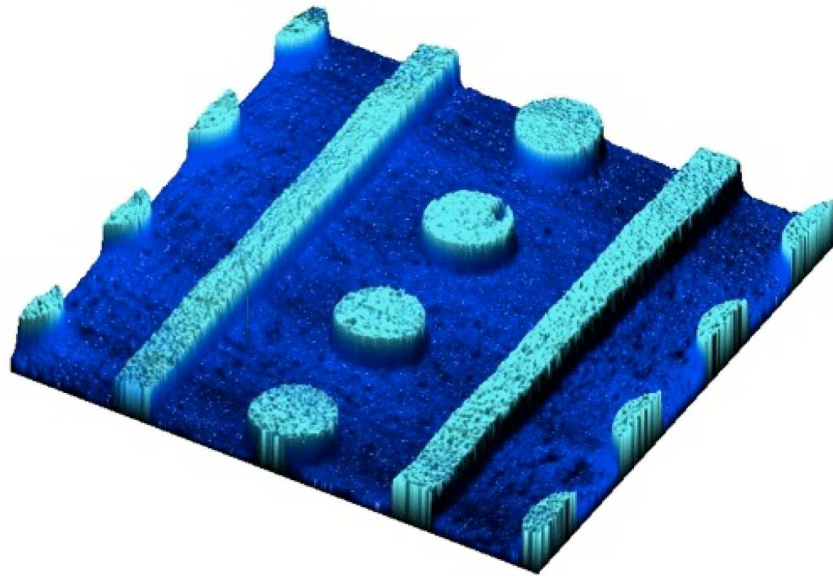
Ein Vergleich der Schichtdickenentwicklung von homogenen und strukturierten Proben ist in Abb. 4.19 gezeigt. Für die einzelnen Messpunkte wurden homogene und durch  $\mu$ CP hergestellte strukturierte AUDT Monolagen für unterschiedliche Zeiten nach dem in Kapitel 4.1.4 beschriebenen Verfahren mit SAR-NCA polymerisiert. Die Schichtdicke der homogenen Proben wurde mittels Ellipsometrie bestimmt. Die strukturierten Proben wurden mittels AFM charakterisiert. Um aus den AFM-Daten die Schichtdicke zu erhalten, wurde ein Histogramm aus den einzelnen Messpunkten gebildet (vgl. Abb. 4.21 b) und die Schichtdicke als Abstand zwischen den sich ausbildenden Maxima ermittelt.

Es deutlich zu erkennen, dass sich die Werte der beiden Messreihen überlagern. Da die Schichtdickenentwicklung auch von der Pfropfungsdichte abhängt, lässt der Vergleich der Daten die Aussage zu, dass die gestempelten Initiatorschichten eine vergleichbare Qualität zu den homogenen Monolagen aufweisen.

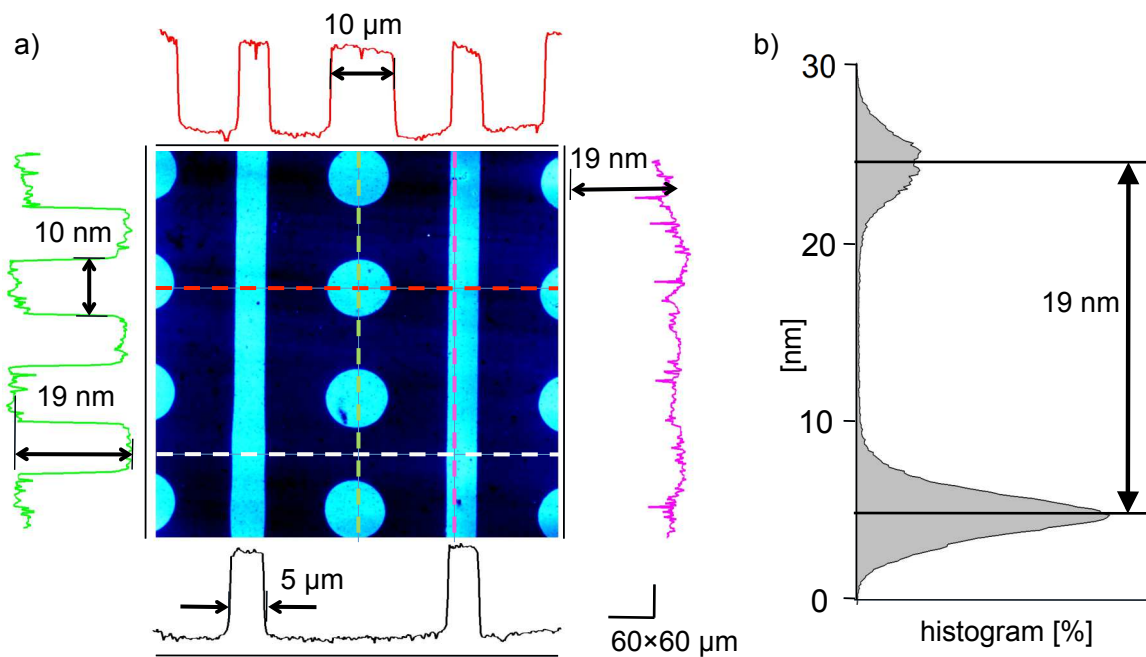


**Abb. 4.19 Entwicklung der Schichtdicke von strukturierten Proben im Vergleich zur Entwicklung der Schichtdicke von homogenen Polymerschichten**

In Abb. 4.20 und Abb. 4.21 sind die AFM Daten, die ermittelten Höhenprofile und das Histogramm einer strukturierten Probe gezeigt, die für 72 h polymerisiert wurde.



**Abb. 4.20 3D-Projektion der Höheninformationen eines AFM-Scans einer durch  $\mu$ CP von AUDT strukturierten Oberfläche, nach der SI-ROP von PSar-NCA nach dem in Kapitel 4.1.4 beschriebenen Verfahren. Nach einer Polymerisationszeit von 72 h ergeben sich Schichtdicken von ca. 19 nm**



**Abb. 4.21 a) AFM-Scan mit den Höhenprofilen der jeweils angegebenen Linien und b) Histogramm einer durch  $\mu$ CP von AUDT strukturierten Oberfläche die für 72 h nach dem in Kapitel 4.1.4 beschriebenen Verfahren polymerisiert wurde**

Bei dem in Abb. 4.20 und Abb. 4.21 dargestellten AFM-Scan ist die Struktur des Stempels deutlich zu erkennen. Die Höhenprofile zeigen die gleichmäßige Schichtdickenentwicklung

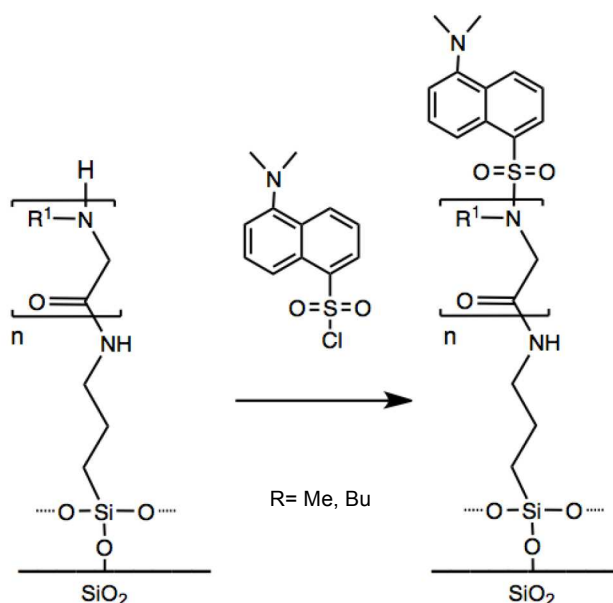


und die scharfe Abbildung der gestempelten Strukturen. Aus dem Histogramm der einzelnen Schichtdickenwerte lässt sich, anhand der engen Verteilung, die gleichmäßige Polymerisation der gestempelten Bereiche ablesen.

### 4.3.3 Funktionalisierung

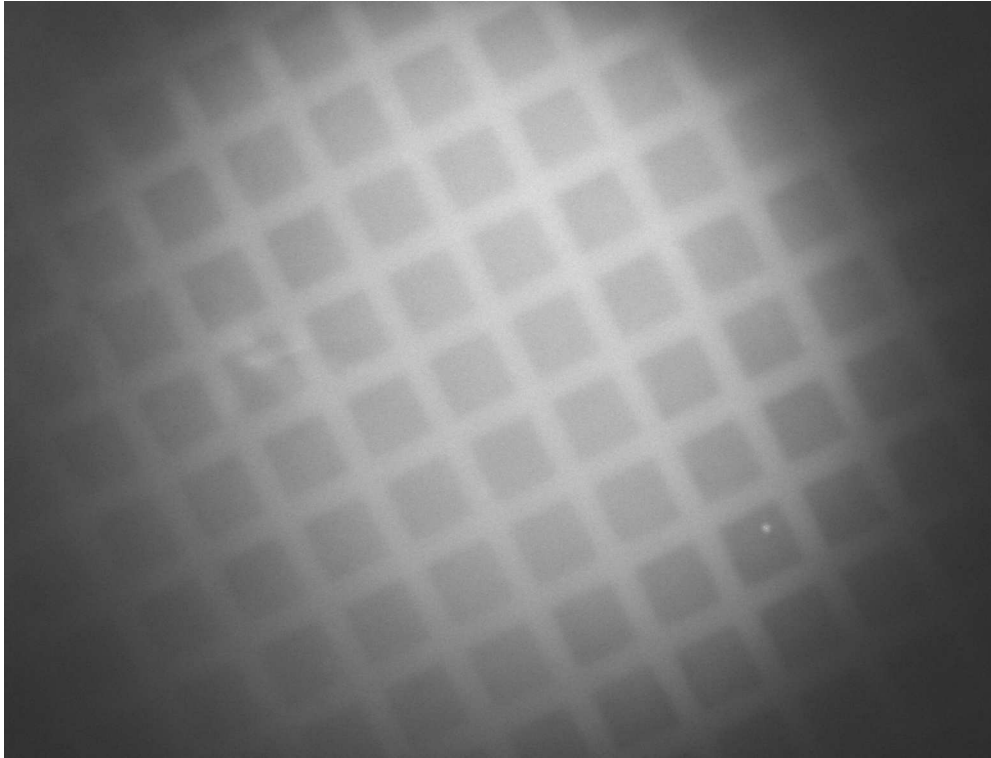
Die endständige Aminfunktion der Polymerbürsten steht natürlich nicht nur weiteren Monomeren zur Reaktion zur Verfügung sondern kann auch zur Einführung einer terminalen Funktion genutzt werden. Somit können die Polymerbürsten optimal auf den jeweiligen Einsatz angepasst werden. Nachgewiesen wurde dies durch den Einsatz von Fluoreszenzfarbstoffen.

Es sind unterschiedliche Reagenzien zur Kopplung an Aminen verfügbar. Unter den gängigsten befindet sich Dansylchlorid, welches bei der Identifikation von Aminosäuren eingesetzt wird.<sup>[174]</sup> Die Anbindung erfolgt in diesem Fall mit einer Sulfonylchloridgruppe unter Bildung eines Sulfonamides. Das entstehende Addukt ist sehr hydrolysestabil und somit gut für die Fluoreszenzmarkierung der Peptoidbürsten geeignet.



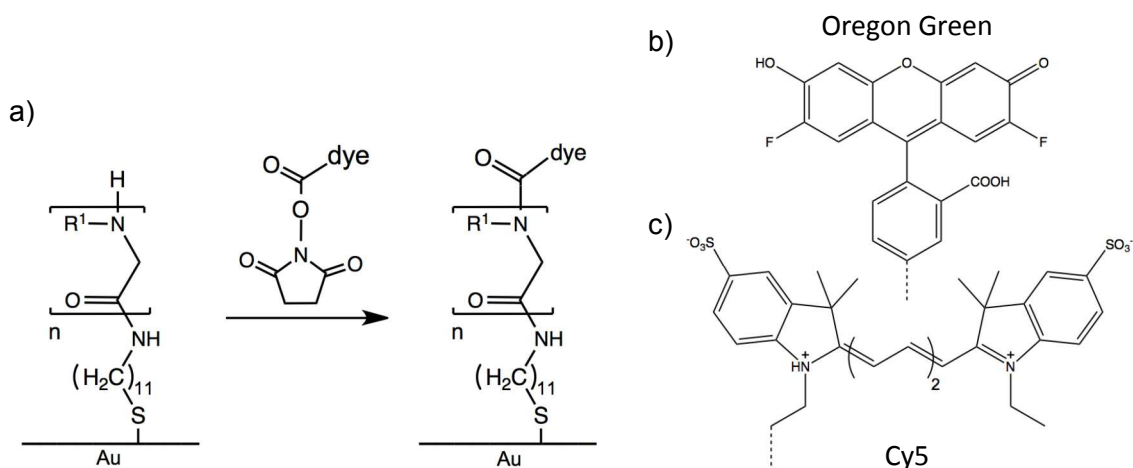
**Abb. 4.22 Kopplung von Dansylchlorid am Kettenende von Peptoidbürsten**

Der Nachweis des oberflächengebundenen Dansylchlorides erfolgte durch ein Fluoreszenzmikroskop an einer UV-strukturierten Probe. Die Fluoreszenzaufnahme zeigt deutlich das Muster des verwendeten TEM-Grids.



**Abb. 4.23** Fluoreszenzmikroskopiebild einer strukturierten Polysarkosinbürste nach der Funktionalisierung mit Dansylchlorid

Ein weiteres weit verbreitetes Reagenz sind die N-Hydroxysuccinimid- (NHS) Ester die sowohl mit primären als auch mit sekundären Aminen reagieren.<sup>[175]</sup> Als Färbereagenz steht je nach Anwendung eine breite Auswahl zur Verfügung. In den folgenden Experimenten wurde Oregon Green und Cy5<sup>[176]</sup> verwendet, welche durch unterschiedliche Wellenlängenbereiche angeregt werden.

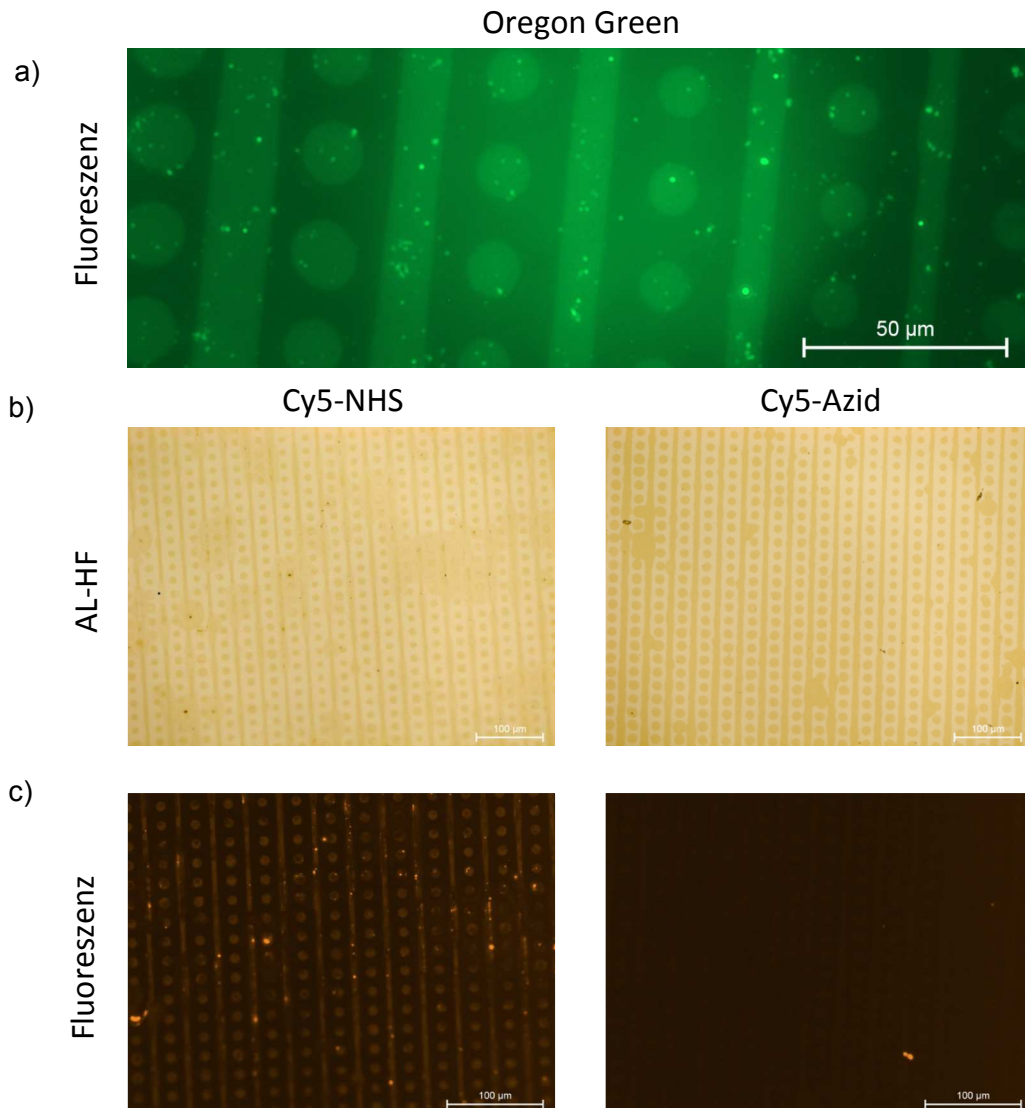


**Abb. 4.24** a) Reaktionsschema einer endständigen Aminfunktion mit einem NHS-Ester, eingesetzte Fluoreszenzfarbstoffe b) Oregon Green c) Cy5

In dem Versuch wurden die Farbstoffe Cy5 und Oregon Green dazu verwendet, die Polymerbürsten zu funktionalisieren.



In einem Kontrollexperiment wurde zudem Azid-funktionalisiertes Cy5 eingesetzt und den gleichen Reaktionsbedingungen und Spülschritten, wie in Kapitel 7.12.2 beschrieben, unterzogen. Dieses besitzt die gleiche funktionelle Gruppe für die Fluoreszenzanregung, reagiert aber nicht mit dem Kettenende. Ließe sich nach der Aufreinigung dennoch Fluoreszenz nachweisen, so wäre von einer Physisorption des Farbstoffs auszugehen. In Abb. 4.25 sind die Fluoreszenzaufnahmen der Proben gezeigt.



**Abb. 4.25 a) Fluoreszenzmikroskopieaufnahme einer Oregon Green funktionalisierten Probe,  
 b) Mikroskopieaufnahmen (Auflicht-Hellfeld) von Cy5 funktionalisierten Proben  
 c) entsprechende Darstellung des Fluoreszenzkanals**

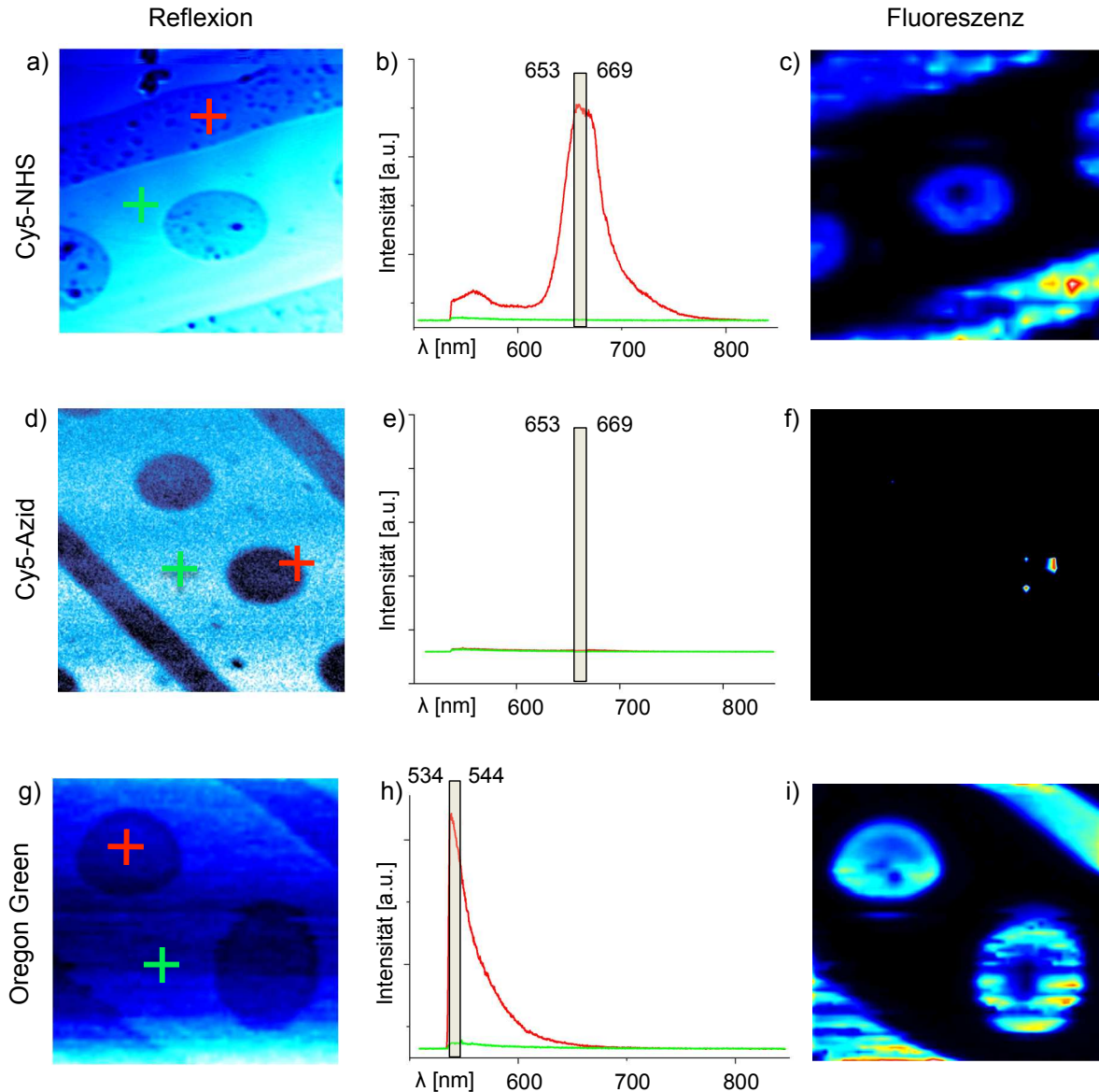
In Abb. 4.25 a ist die Fluoreszenzaufnahme einer strukturierten, Oregon Green-funktionalisierten Oberfläche zu sehen. Der Farbstoff bindet ausschließlich an den Polymerbürsten wodurch die Struktur gut zu sehen ist. In Abb. 4.25 b sind Hellfeldaufnahmen von Cy5 funktionalisierten Proben gezeigt. Auf der linken Seite wurde der NHS-Ester, auf der rechten Seite das Azid als Kopplungsreagenz verwendet. Im jeweils

darunter abgebildeten Fluoreszenzkanal (Abb. 4.25 c) ist die Struktur der Polymerbürsten nur bei der mit Cy5-NHS funktionalisierten Probe zu sehen. Dies bedeutet, dass keine Physisorption des Farbstoffes stattfindet und die Funktionalisierung tatsächlich an der Endgruppe der Polymerbürsten erfolgt.

Da ein Farbstoff kovalent an die Oberfläche angebunden werden kann, ist es also auch möglich, andere funktionelle Gruppen an den Polymerbürsten zu verankern.

Eine weitere Möglichkeit, die erfolgreiche Funktionalisierung nachzuweisen, stellt die Fluoreszenz-Spektroskopie-Mapping Methode dar.

Mit Hilfe eines Raman Spektrometers, gekoppelt an ein AFM, wird die Oberfläche mit einem Laser abgerastert und die emittierten Photonen über ein Spektrometer detektiert. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass für jeden Punkt des Messbereichs die spektralen Informationen des emittierten Lichts aufgenommen werden und untersucht werden können. In Abb. 4.26 sind solche Aufnahmen mit den zugehörigen Spektren gezeigt.



**Abb. 4.26** a) Reflexionsmapping von strukturierten PSar-Cy5 Bürsten auf Gold (256 x 256 pixel, 30 x 30  $\mu\text{m}^2$ ) b) Fluoreszenzspektren der in a) markierten Positionen c) Fluoreszenzmapping ( $\lambda = 653 - 669 \text{ nm}$ ) d) Reflexionsmapping der Kontrollprobe e) Fluoreszenzspektren der in d) markierten Positionen f) Fluoreszenzmapping ( $\lambda = 653 - 669 \text{ nm}$ ) g) Reflexionsmapping von strukturierten PSar-OG Bürsten h) Fluoreszenzspektrum der in g) markierten Positionen i) Fluoreszenzmapping ( $\lambda = 534 - 644 \text{ nm}$ )

Die Anregung der Farbstoffe erfolgte durch einen Laser mit der Wellenlänge  $\lambda = 532 \text{ nm}$ . Dieser wird zum einen reflektiert, wechselwirkt aber auch mit den Molekülen auf der Oberfläche. In der linken Spalte von Abb. 4.26 ist die Intensität des reflektierten Laserlichts gezeigt. Diese ist auf der blanken Goldoberfläche viel höher als auf den polymerbesetzten Strukturen. Daher werden die Strukturen in einem guten Kontrast dargestellt. Die mittlere Spalte zeigt ausgewählte Spektren, die auf den markierten Punkten im Reflektionsbild aufgenommen wurden. Die rote Kurve zeigt dabei jeweils die Messung auf den

Polymerstrukturen, die grüne stellt den Vergleich zum Grundmaterial dar. Im gezeigten Bereich wurden jeweils 32 x 32 Spektren aufgenommen und anschließend die Intensitätsverteilung ausgewertet. Auf der rechten Seite ist die Verteilung der Intensitäten innerhalb der angegebenen Wellenlängenbereiche gezeigt. Dabei wurde für die Cy5 funktionalisierten Proben der Bereich zwischen 653 nm und 669 nm gewählt, der das Emissionsmaximum des Farbstoffs beinhaltet. Die Oregon Green Probe wurde im Bereich 534 nm - 544 nm ausgewertet.

Im Diagramm Abb. 4.26 b ist zu sehen, dass auf den Polymerbürsten ein starkes Signal aufgenommen werden konnte. Das Maximum liegt bei der Emissionswellenlänge von Cy5 ( $\lambda_{\text{em,max}} = 665 \text{ nm}$ ),<sup>[177]</sup> so dass dies als Nachweis einer positiven Funktionalisierung zu sehen ist. Die in Abb. 4.26 c gezeigte Verteilung der Intensität verdeutlicht, dass die Intensität nur in den Bereichen der Polymerbürsten nachgewiesen werden kann.

Im Diagramm des Kontrollexperiments Abb. 4.26 e ist kein großer Intensitätsunterschied zwischen den Polymerbürsten und dem Grundmaterial zu sehen. Dies zeigt, dass der Farbstoff nur durch den passenden funktionellen Anker auf die Oberfläche gebunden werden kann, und nicht auf eine Physisorption zurückzuführen ist. Daher zeigen sich in der Intensitätsverteilung Abb. 4.26 f auch keinerlei Strukturen.




Im Diagramm Abb. 4.26 h ist zu sehen, dass von dieser Probe eine kleinere Wellenlänge ausgesandt wird. Das Emissionsmaximum des eingesetzten Farbstoffs Oregon Green liegt mit  $\lambda_{\text{em,max}} = 526 \text{ nm}$ <sup>[177]</sup> unterhalb des Tiefpass-Filters des Spektrometers. Dieser blockiert alle Wellenlängen unterhalb von 535 nm und schützt dadurch den Detektor vor zu hohen Intensitäten durch reflektiertes Licht. Dennoch ist die Flanke des Emissionspeaks deutlich zu sehen. Auch in diesem Fall gleicht die Intensitätsverteilung Abb. 4.26 i der Struktur.

Dieses Experiment zeigt also, dass eine gezielte Funktionalisierung der Oberfläche mit einer gewünschten Endgruppe durch die Reaktion mit einem passenden Kopplungsreagenz möglich ist.

## 4.4 Bioadsorption

### 4.4.1 Proteinadsorption

Um das Adsorptionsverhalten von Biomolekülen auf den Peptoidbürsten zu prüfen, wurde die Adsorption von fötalem Kälberserum (engl.: *fetal bovine serum*, FBS) auf PSar-Bürsten mittels SPR-Messungen untersucht. Die für eine SPR-Messung benötigten Substrate bestehen aus hochrefraktivem Glas, das auf der Proben Seite mit einer dünnen Goldschicht bedampft wurde um Totalreflexion zu gewährleisten (vgl. Kapitel 2.8.4). Für die hier beschriebenen Experimente wurden diese Substrate mit einer AUDT Lösung versehen und nach dem in Kapitel 4.1.4 beschriebenen Verfahren mit PSar-Bürsten beschichtet. Nach einer Polymerisationszeit von 72 h konnte eine Schichtdicke von ca. 20 nm gemessen werden. In Abb. 4.27 sind die ellipsometrischen Messwerte und die Wasserkontaktwinkel der Proben dargestellt. Als Vergleichsproben wurden unfunktionalisierte Goldsubstrate untersucht.

Schicht	Kontaktwinkel	Schichtdicke
AUDT-Monolage	$58 \pm 2^\circ$ 	0,5 nm
Peptoidbürsten	$<15^\circ$ 	19,7 nm
Nach den Adsorptions-experimenten	$<15^\circ$ 	18,3 nm

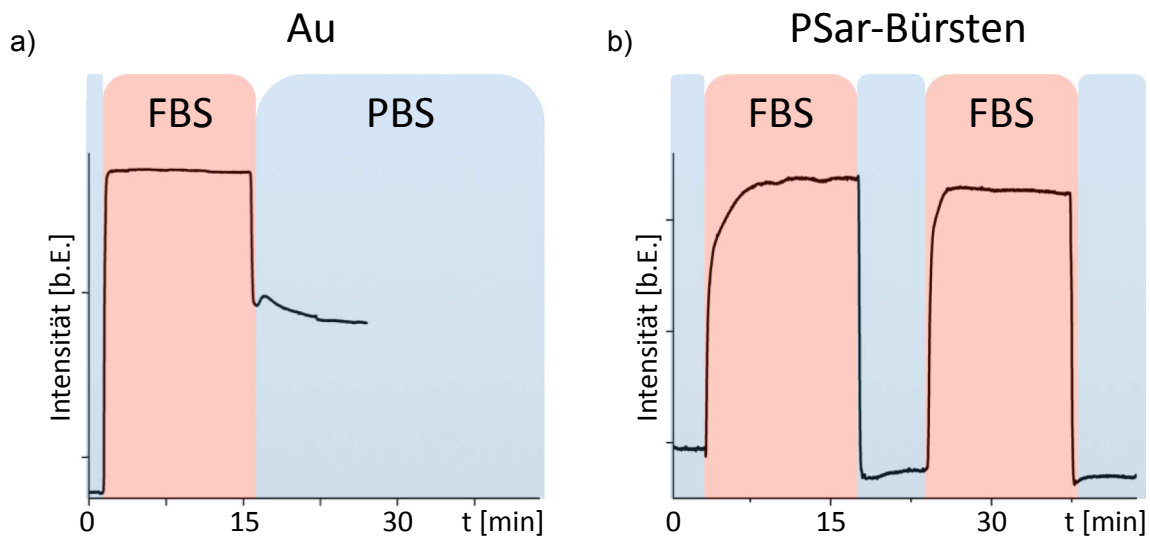
**Abb. 4.27 Kontaktwinkel und Schichtdicken der SPR Substrate**

Als Referenz- und Spüllösung wurde phosphatgepufferte Salzlösung (engl.: *phosphate buffered saline*, PBS) verwendet. Diese ist auf den pH-Wert des menschlichen Blutes eingestellt und besitzt eine vergleichbare Salzkonzentration. Dadurch wird sichergestellt, dass die Versuche bei reproduzierbaren und *in-vivo*-ähnlichen Bedingungen durchgeführt werden und die Proteine nicht durch äußere Einflüsse denaturieren.

Als proteinreiche Testlösung wird FBS verwendet, welches standardmäßig als Nährlösung bei der Zellkultivierung eingesetzt wird. Das FBS wird aus dem Blut von Rinderföten gewonnen und ist reich an verschiedenen Proteinen und Nährstoffen. Es ähnelt in der Zusammensetzung dem menschlichen Blutserum, ist aber deutlich günstiger und daher optimal als Testflüssigkeit geeignet.

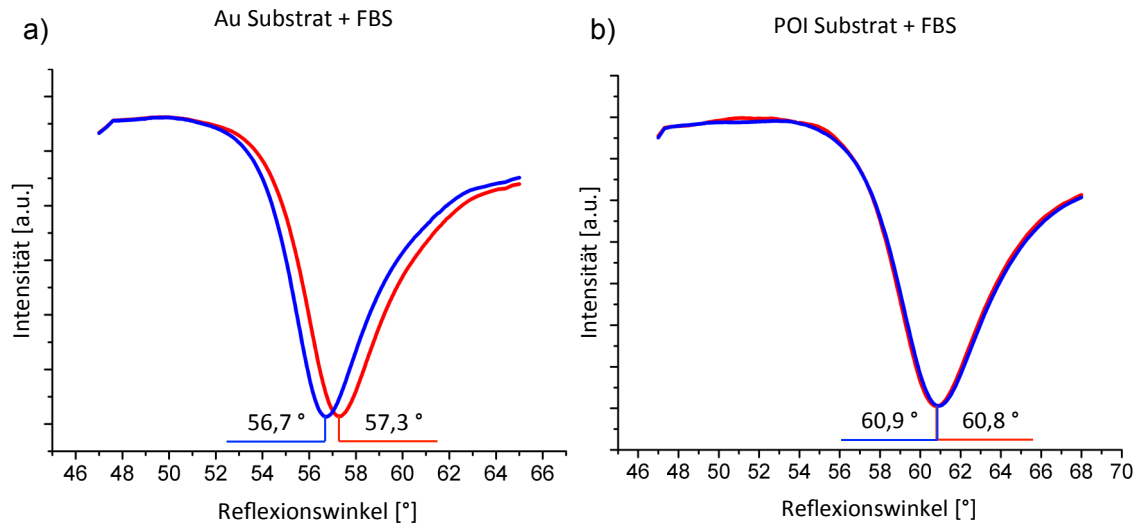
Für die Messung der Proteinadsorption wird das Substrat in die Messzelle eingesetzt und diese mit PBS-Lösung befüllt. Zu Beginn wird mit einer winkelabhängigen Messung das

Reflexionsminimum der Probe beim Kontakt mit der Referenzlösung bestimmt. Anschließend wird der Detektor in einen Winkel der Flanke des Minimums gebracht und eine zeitabhängige Messung gestartet. Nach nochmaligem Spülen mit der Referenzlösung wird nach einer Minute die FBS-Lösung zugespritzt. Es wird solange FBS-Serum zugegeben, bis die gesamte Messzelle damit gefüllt ist und diese dann für 15 min inkubiert. Nach Ablauf der Einwirkzeit wird die Zelle mit ca. 15 mL PBS-Lösung gespült und die kinetische Messung nach weiteren zwei Minuten beendet. Zum Abschluss findet wieder eine winkelabhängige Messung statt.



**Abb. 4.28 Zeitabhängige SPR-Messungen auf a) unfunktionalisierten Goldsubstraten und b) PSar-Bürsten bei der Zugabe von FPS und Spülschritten mit PBS**

In den, in Abb. 4.28 gezeigten, Messkurven ist ein deutlicher Signalanstieg nach dem Einspritzen der FBS-Lösung zu sehen. Dies ist zum einen mit der beginnenden Adhäsion und zum anderen mit dem unterschiedlichen Brechungsindex der Lösung zu erklären. Während das höhere Niveau bei den Goldoberflächen rasch erreicht wird, nähert sich die Messkurve bei den büstenbesetzten Substraten langsamer an den Plateauwert an. Dies ist auf das Quellverhalten der Bürsten zurückzuführen und gibt bereits einen Hinweis auf den Adsorptionswiderstand der Beschichtung. Beim Spülen mit PBS-Lösung nimmt das umgebende Medium wieder den ursprünglichen Brechungsindex an und die Intensitäten können miteinander verglichen werden. Durch Proteinanhaftungen fällt der Messwert bei den Goldsubstraten nicht mehr auf das Ausgangsniveau zurück. Dass dieser auch nach kräftigem Spülen nicht weiter abnimmt, deutet auf eine irreversible Adhäsion von Proteinen auf der Oberfläche hin. Bei den peptoidbürstentragenden Substraten hingegen erreicht der Messwert wieder das Ausgangsniveau, da die Adsorption auf der Oberfläche wirksam verhindert werden kann. Auch nach einer Wiederholung des Experiments wird wieder der Ausgangswert erreicht.



**Abb. 4.29 Winkelabhängige SPR-Messungen vor (blau) und nach (rot) der Proteinanlagerung.**

**a) unbehandelte Goldsubstrate als Referenzproben b) Goldsubstrate mit aufgefropften PSar-Bürsten**

Der Vergleich der Reflexionsminima vor und nach dem Experiment zeigt eine Winkeländerung von ca.  $0,6^\circ$  bei der unbehandelten Goldoberfläche. Das Reflexionsminimum der büstentragenden Oberfläche verändert sich hingegen kaum und wurde sogar auf einen  $0,1^\circ$  kleineren Wert bestimmt. Zusammen mit den Ellipsometriedaten aus Abb. 4.27 deutet dies darauf hin, dass durch das Experiment einzelne Kettenfragmente, Verunreinigungen oder Spülrückstände von der Oberfläche gewaschen wurden.

Zusammenfassend zeigen die Experimente aber, dass durch das Aufbringen von Peptoidbürsten eine Proteinadsorption auf Oberflächen wirksam unterdrückt werden kann.

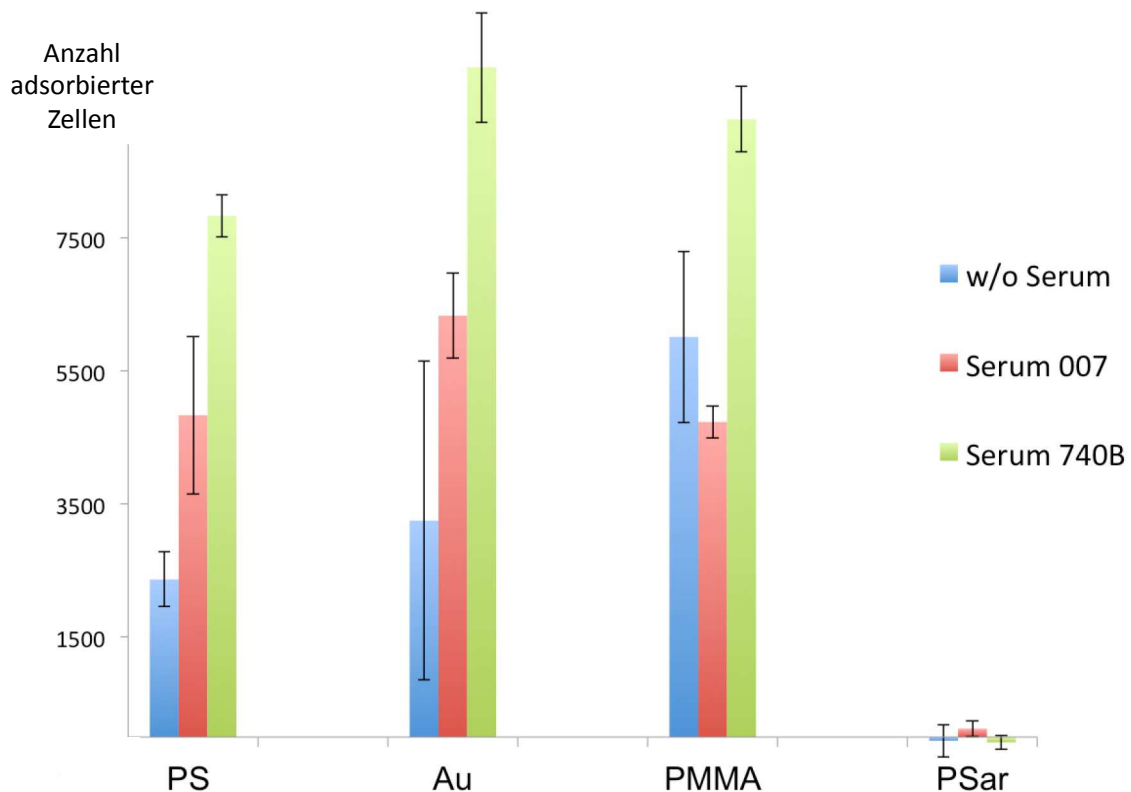
#### 4.4.2 Zelladhäsion

Im letzten Kapitel wurde die wirksame Unterbindung von Proteinadsorption gezeigt. Dadurch lassen sich Peptoidbürsten auch zur Vermeidung der Zelladhäsion einsetzen. Um die Adhäsion von Zellen auf den Polymerbürsten zu testen, wurde das Adhäsionsverhalten von humanen mesenchymalen Stammzellen (engl.: *human mesenchymal stem cells*, hMSC) untersucht. Diese Zellen können z. B. aus Knochenmark gewonnen werden und besitzen die Fähigkeit in unterschiedliche Zellarten zu differenzieren und damit verschiedene Gewebe, wie Knochen, Knorpel oder Fettgewebe, aufzubauen.<sup>[178]</sup>

Für die Experimente wurde ein goldbedampfter Wafer mit PSar-Bürsten nach dem in Kapitel 4.2 beschriebenen Verfahren beschichtet. Nach einer Polymerisationszeit von ca. 96 h wurde eine Schichtdicke von ca. 22 nm gemessen. Als Referenzproben dienten durch ATRP erhaltene Polymethylmethacrylat- (PMMA) Bürsten, unbehandelte Goldsubstrate und die verwendeten Mikrotiterplatten aus Polystyrol (PS).

Es wurden drei Experimente mit jeweils drei Proben für PS und PMMA, vier Proben für die Goldsubstrate und fünf Proben für die Peptoidbürsten untersucht. Um den Einfluss des umgebenden Mediums zu bestimmen, wurden die Zellen entweder ohne Serum oder mit FBS-Seren unterschiedlicher Chargen ausgesät.

Für jeden Messpunkt wurden  $10^4$  Zellen auf die Oberfläche aufgebracht, die Proben für zwei Stunden im Brutschrank inkubiert und die Oberflächen anschließend mit PBS gespült. Die Quantifizierung der adhärenierten Zellen erfolgt über einen Laktat-Dehydrogenase Aktivitätstest (engl.: *lactate dehydrogenase assay*, LDH). Die erhaltenen Daten sind in Abb. 4.30 dargestellt.

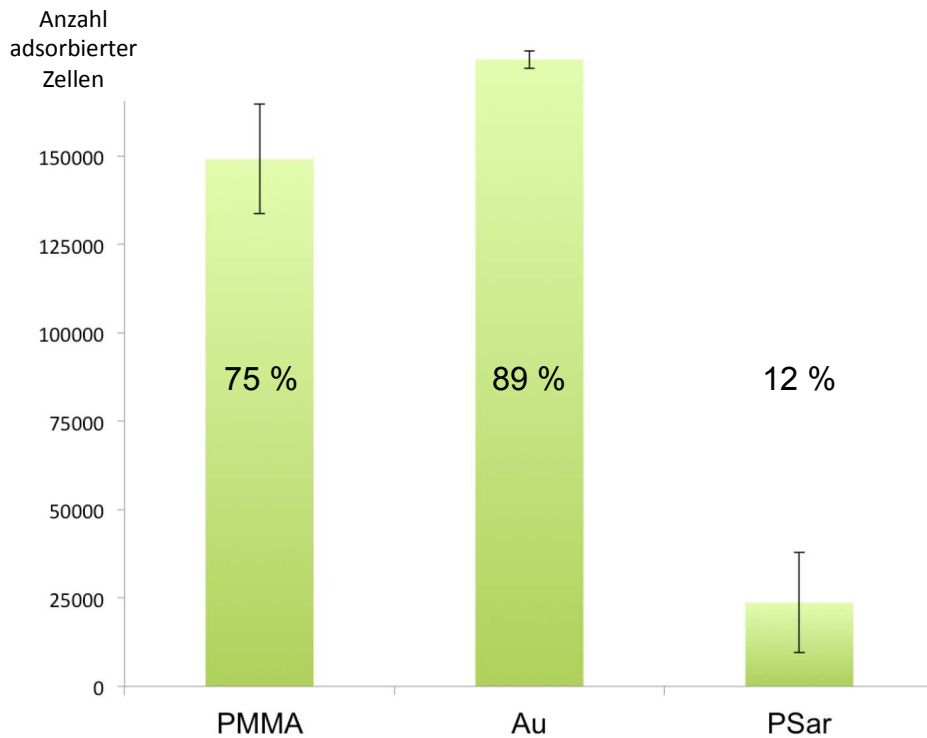


**Abb. 4.30 Ergebnisse des LDH Tests auf nach der Aussaat von  $10^4$  Zellen auf unterschiedlich funktionalisierte Oberflächen, einer Inkubationszeit von 2 h und einem Spülschritt mit PBS. In allen drei Experimenten verhindern die PSar-Bürsten eine Zelladhäsion. Auf den anderen Oberflächen zeigt sich ein deutlicher Einfluss der Serumszugabe.**

Die Daten zeigen, dass die Zugabe von Serum einen deutlichen Einfluss auf die Adhäsion hat. Die im Serum enthaltenen Proteine binden an die Oberfläche und begünstigen somit die Zelladhäsion. Bei PS und Au wurde ohne Serum die geringste Adhäsion gemessen. Unter Verwendung der FBS-Charge 740B wurden die höchsten Werte aufgenommen. Lediglich bei den PMMA-Proben zeigen die Experimente ohne Serum eine stärkere Adhäsion als mit dem FBS-Serum 007, welche aber beide deutlich unter der Adhäsion von FBS-Serum 740b liegen. Erklärbar ist dies durch Schwankungen der Serenzusammensetzung die dem Gewinnungsprozess aus natürlichen Quellen zugrunde liegen.



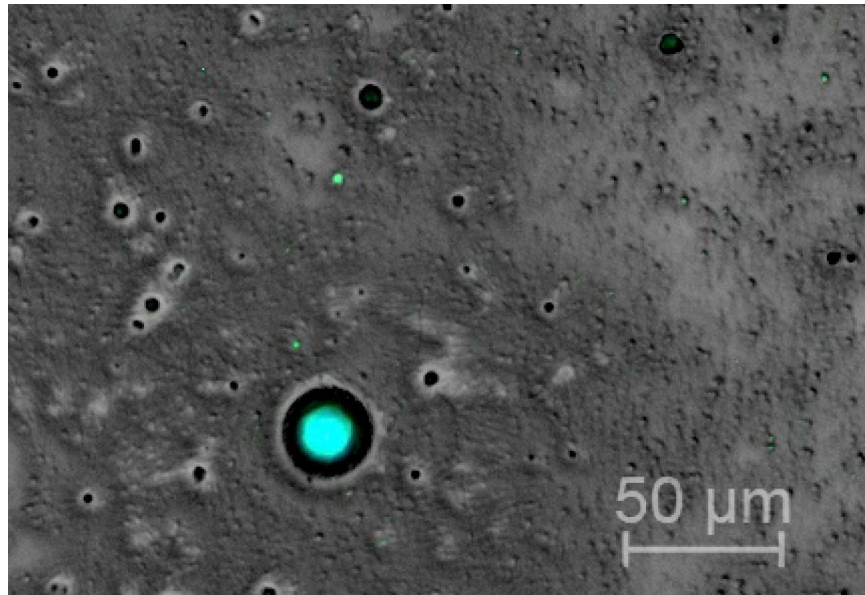
In einem weiteren Experiment wurde die Adhäsion von Krebszellen (MCF-7 Brustkrebs-Zelllinie) auf PSar-beschichteten Substraten mit unbehandelten Goldproben und PMMA-Bürsten verglichen. In diesem Fall wurde die Zahl der ausgesäten Zellen auf  $2 \cdot 10^6$  gesteigert und die Inkubationszeit auf 72 Stunden verlängert. Nach dem Spülen der Oberflächen mit PBS wurden die übrigen Zellen mit einem LDH-Test quantifiziert. Die ermittelten Daten sind in Abb. 4.31 dargestellt.



**Abb. 4.31 Ergebnisse des LDH-Tests auf nach der Aussaat von  $2 \cdot 10^6$  MCF-7-Zellen, einer Inkubationszeit von 72 h und einem Spülschritt mit PBS. Auch in diesem Experiment zeigen die mit PSar-Bürsten beschichtete Oberfläche eine vergleichsweise geringere Zelladhäsion.**

Auch diese Daten zeigen, dass auf den Referenzmaterialien wesentlich mehr Zellen adhäreren als auf den mit PSar beschichteten Proben. In allen oben gezeigten Experimenten konnte nur eine geringe Adhäsion auf den hydrophilen PSar-Bürsten beobachtet werden. Selbst bei einer hohen Konzentration von Zellen und einer langen Inkubationszeit von 72 h ist ein deutlicher Effekt nachzuweisen. Die ermittelten Daten zeigen also, dass Polysarkosinbürsten ein wirksames Antibiofouling-Verhalten zeigen.

Dennoch verblieben im letzten Experiment ca. 12 % der aufgegebenen MCF-7-Zellen nach dem Spülschritt auf der Oberfläche. Um die Qualität dieser Adsorption zu beurteilen, wurden die Zellen auf einigen Substraten fixiert, angefärbt und unter dem Mikroskop untersucht. In Abb. 4.32 ist eine charakteristische Aufnahme mittels Fluoreszenzmikroskop einer solchen Oberfläche gezeigt.



**Abb. 4.32 Fluoreszenzmikroskopieaufnahme von fixierten und angefärbten MCF-7-Zellen auf einer PSar-funktionalisierten Oberfläche nach dem Spülschritt des Adhäsionsexperimentes**

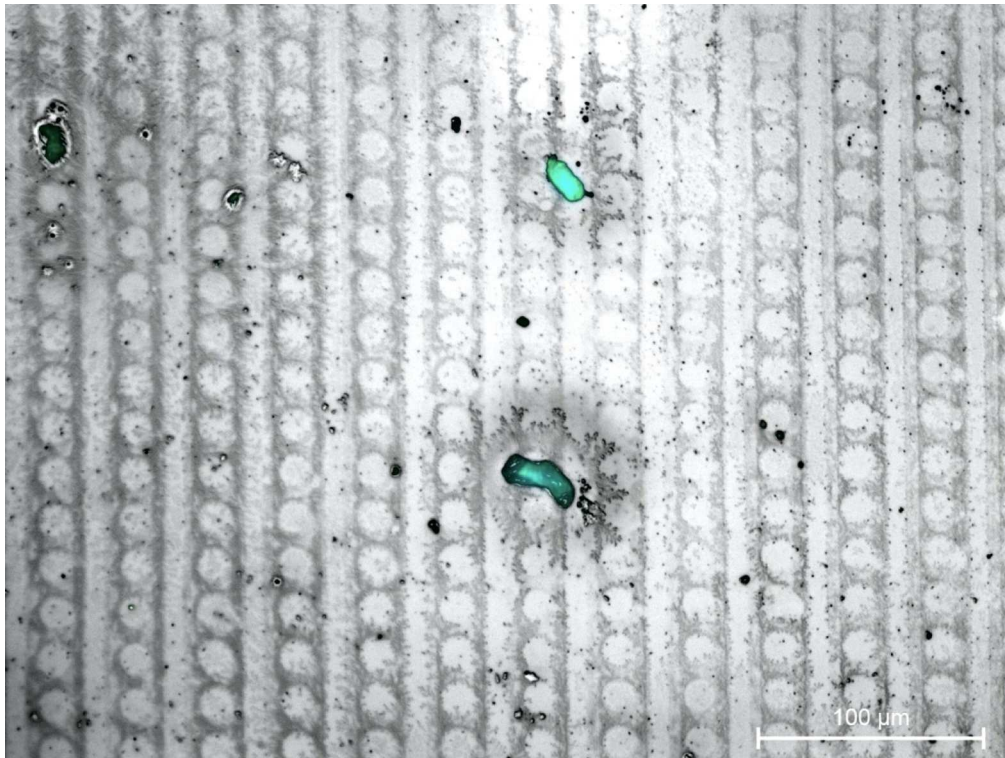
In der Aufnahme aus Abb. 4.32 sind vereinzelte Zellen auf der Probenoberfläche und ein größerer Zellhaufen zu erkennen. Die runde Form der Zellen ist ein Zeichen dafür, dass sich die Krebszellen während der Inkubation nicht auf der Oberfläche ausbreiten konnten. Die fehlende fokale Adhäsion beweist, dass die Zellen selbst nach 72 Stunden Inkubation nur schwach an der Oberfläche gebunden sind und durch weitere Spülschritte leicht von der Oberfläche desorbieren würden.

Zusammen mit den Daten aus den Proteinadsorptionsexperimenten mittels SPR ist festzustellen, dass Polypeptoidbürsten eine wirksame Beschichtung gegen Protein- und Zelladhäsion darstellen und damit hervorragend als Antibiofouling-Beschichtung geeignet sind.

#### 4.4.3 Zelladhäsion auf strukturierten Polypeptoidbürsten

Für einige Gebiete der Wissenschaft, wie z. B. der Sensorik,<sup>[18]</sup> ist eine gezielte Adhäsion von Zellen oder Proteinen erforderlich. Hierfür bieten sich strukturierte Oberflächen mit sowohl proteinabweisenden als auch proteinbindenden Bereichen an. In den vorhergehenden Kapiteln wurden die Möglichkeiten der Unterdrückung von Zelladhäsion durch die Beschichtung mit Polypeptoidbürsten ausführlich beschrieben. Die Möglichkeiten und Methoden zur Herstellung von Oberflächenstrukturen wurden in Kapitel 4.3 beschrieben. Durch die Kombination dieser beiden Eigenschaften sollten sich Polypeptoidbürsten hervorragend zur Herstellung von Oberflächen mit unterschiedlichem Adsorptionspotenzial für Zellen eignen.

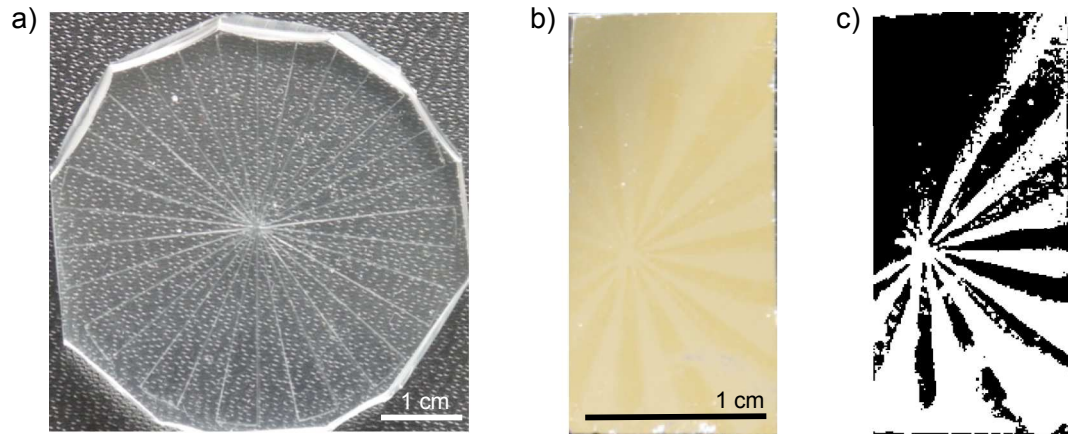
Um dies zu untersuchen, wurden Goldoberflächen durch  $\mu$ CP mit AUDT strukturiert (vgl. Kapitel 4.3.2) und mittels SIROP (vgl. Kapitel 4.1.4) mit Psar-Bürsten beschichtet. Die erhaltenen Strukturen besaßen Schichtdicken von ca. 20 nm. Diese Proben wurden bei dem in Kapitel 4.4.2 vorgestellten Experiment mit MCF-7-Zellen beladen. In Abb. 4.33 ist die Mikroskopieaufnahme der strukturierten Oberfläche nach dem Spülschritt und der Fixierung und Einfärbung der Zellen gezeigt. Der Mikroskopieaufnahme wurden die Fluoreszenzkanäle überlagert um adhärierte Zellen deutlich sichtbar zu machen.



**Abb. 4.33 Mikroskopieaufnahme mit überlagerten Fluoreszenzkanälen der strukturierten Oberfläche nach dem Spülschritt, Fixierung und Einfärbung der Zellen.**

In Abb. 4.33 ist zu erkennen, dass die in diesem Experiment verwendeten Strukturen zu klein für eine definierte Zelladhäsion sind. Die Dimension der Strukturen liegt im Bereich der Zellgröße und lässt damit nicht genügend Platz für eine Adhäsion der Zellen. Diese wechselwirken mit einer größtenteils abweisenden Oberfläche und können daher nicht adhären.

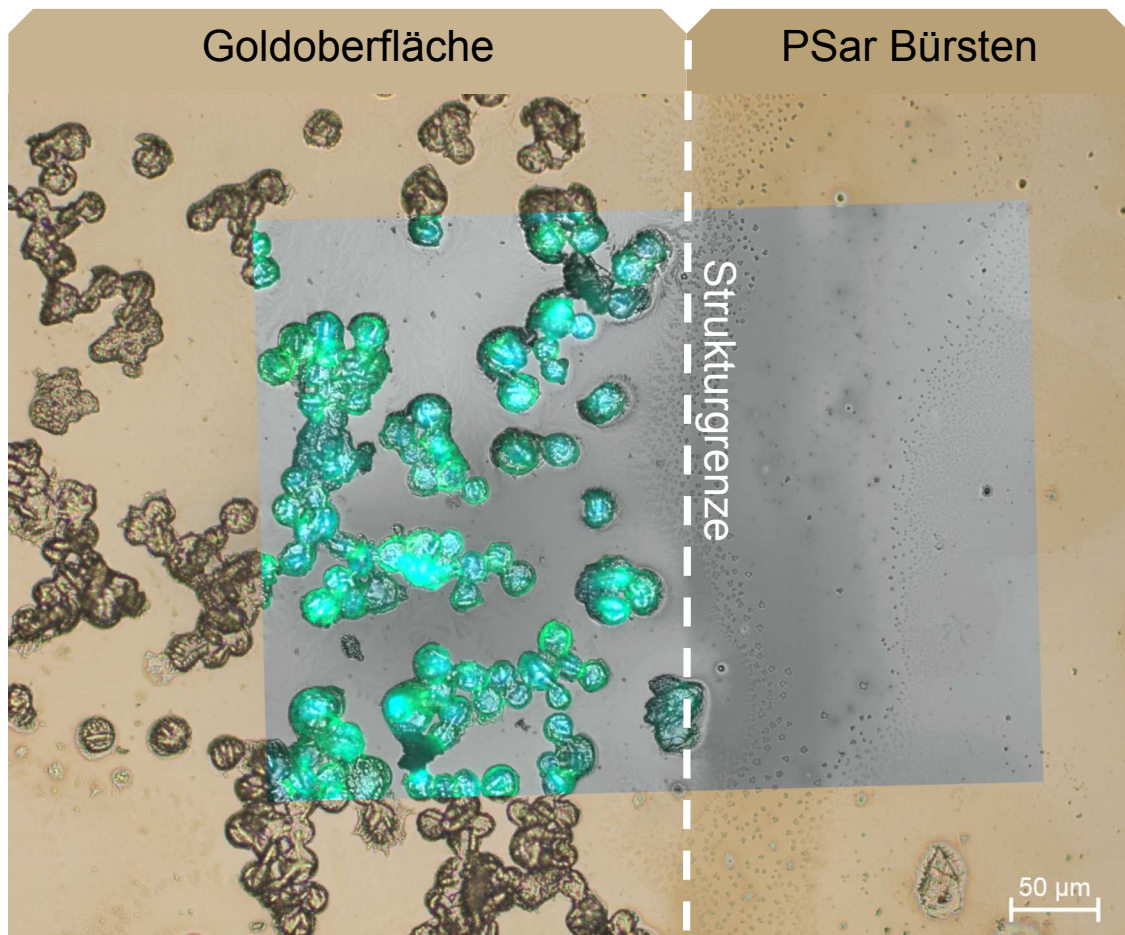
Um den Zellen mehr Platz zwischen den abweisenden Bereichen zu bieten, wurden Stempel mit größeren Strukturen hergestellt. In Abb. 4.34 a ist ein Stempel mit einer sternförmigen Struktur, in Abb. 4.34 b und Abb. 4.34 c) eine damit strukturierte Goldoberfläche nach der Polymerisation gezeigt. Auf der Probe ist die übertragene Struktur sehr deutlich zu sehen.



**Abb. 4.34 a) PDMS Stempel mit sternförmigen Strukturen vor einem schwarzen Hintergrund, der zur Strukturierung der in b) gezeigten Oberfläche mit PSar-Bürsten verwendet wurde. c) kontrastreiche schwarz/weiß Darstellung der Abbildung b)**

Auf den so strukturierten Proben wurden wiederum MCF-7-Zellen ausgesät und für zwei Stunden inkubiert. Anschließend wurden die Proben gespült und die adhärenierten Zellen fixiert. Nach dem Einfärben mit Fluoreszenzfarbstoff wurden die Proben unter dem Mikroskop untersucht. Die erhaltenen Aufnahmen sind in Abb. 4.35 gezeigt.





**Abb. 4.35 zeigt die Mikroskopieaufnahme einer Strukturgrenze eines mit PSar-Bürsten funktionalisierenden Bereichs zum unfunktionalisierten Grundsubstrat. Dieser überlagert ist die Fluoreszenzaufnahme eines kleineren Ausschnitts des Bereichs.**

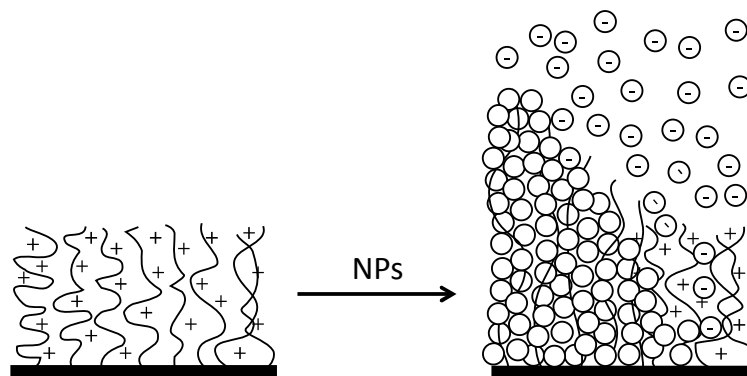
Abb. 4.35 zeigt die Hellfeldaufnahme einer strukturierten Probe, im Übergangsbereich von Polymerbürsten (rechte Seite) und einem unfunktionalisierten Gebiet (linke Seite). Diesem Bild ist eine Mehrkanal-Fluoreszenzaufnahme überlagert, in der die angefärbten Zellen besser zu erkennen sind.

Es ist deutlich zu sehen, dass die Zellen nur auf der linken Seite der Strukturgrenze adhären. Die rechte Hälfte ist mit Polysarkosinbürsten beschichtet, die eine Anlagerung der Zellen wirksam unterdrücken.

Dies zeigt, dass es möglich ist, eine örtlich selektive Zelladsorption auf Oberflächen mit PSar-Bürsten zu realisieren.

## 4.5 Kompositschichten

Die vorangegangenen Kapitel zeigen die Möglichkeit der Einflussnahme auf eine Oberfläche über die Veränderung ihrer chemischen Charakteristik. Wie in der Einleitung erwähnt, spielen aber auch die physikalischen Parameter eine große Rolle für die Wechselwirkung einer Oberfläche mit ihrer Umgebung. Eine Möglichkeit zur Einflussnahme auf die physikalischen Eigenschaften der Oberfläche bietet die Herstellung einer Kompositschicht. Die hier beschriebene Strategie sieht dafür die Synthese von geladenen Polymerbürsten vor, in die anschließend Nanopartikel eingelagert werden. In Abb. 4.36 ist die Vorgehensweise schematisch dargestellt.



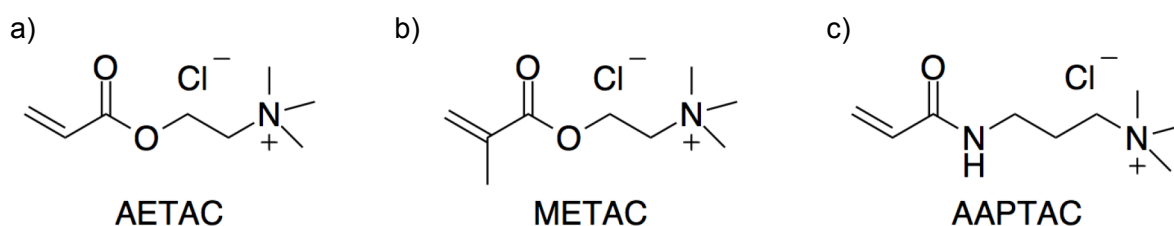
**Abb. 4.36 Schematische Darstellung der Strategie zur Kompositsynthese<sup>[180]</sup>**

Bei den Nanopartikeln (NP), die zur Einlagerung verwendet werden, handelt es sich um kommerziell erhältliche LUDOX® HS-40 Silicapartikel der Fa. Grace (Columbia, USA). Diese Partikel besitzen laut den Herstellerangaben einen durchschnittlichen Durchmesser von 12 nm und eine spezifische Oberfläche von 220 m<sup>2</sup>/g. Zur Stabilisierung ist die Suspension durch NaOH auf einen pH-Wert von 9,8 eingestellt.<sup>[179]</sup> Im basischen Milieu werden auf den Partikeln vorhandene Silanolgruppen (Si-OH) deprotoniert. Die Partikel tragen dadurch eine negative Oberflächenladung durch die sie sich gegenseitig abstoßen und eine Agglomeration vermeiden. Dementsprechend müssen polykationische Polymerbürsten synthetisiert werden, um eine Einlagerung der Partikel zu erreichen.<sup>[180,181]</sup>

### 4.5.1 Kationische Polymerbürsten

Kationische Polymerbürsten können entweder direkt durch den Einsatz eines kationischen Monomers synthetisiert werden, oder die Ladungen nachträglich z. B. durch eine Quaternisierung von Amingruppen in der Polymerschicht erzeugt werden. Ein häufig verwendetes Kation stellt die Trimethylammoniumgruppe dar, die meist von einem Chlorid-Gegenion begleitet wird. Zusammen mit einer 2-Methacryloyloxygruppe, die über eine

Ethylgruppe an das Stickstoffatom gebunden ist, steht ein Monomer zur direkten Herstellung von Polykationen zur Verfügung. Neben dem [2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (METAC) sind auch die unmethylierte Form [2-(Acryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (AETAC) und das (3-Acrylamidopropyl)trimethylammoniumchlorid (AAPTAC) kommerziell erhältlich. Alle drei Monomere werden als 70 - 80 wt% Lösung in Wasser vertrieben und unterscheiden sich hauptsächlich durch ihre Reaktivität. Als Polymere finden diese quartären Amoniumsalze unter anderem Anwendung in der Kosmetikindustrie<sup>[182]</sup> oder in Ionentauschern<sup>[59]</sup>.



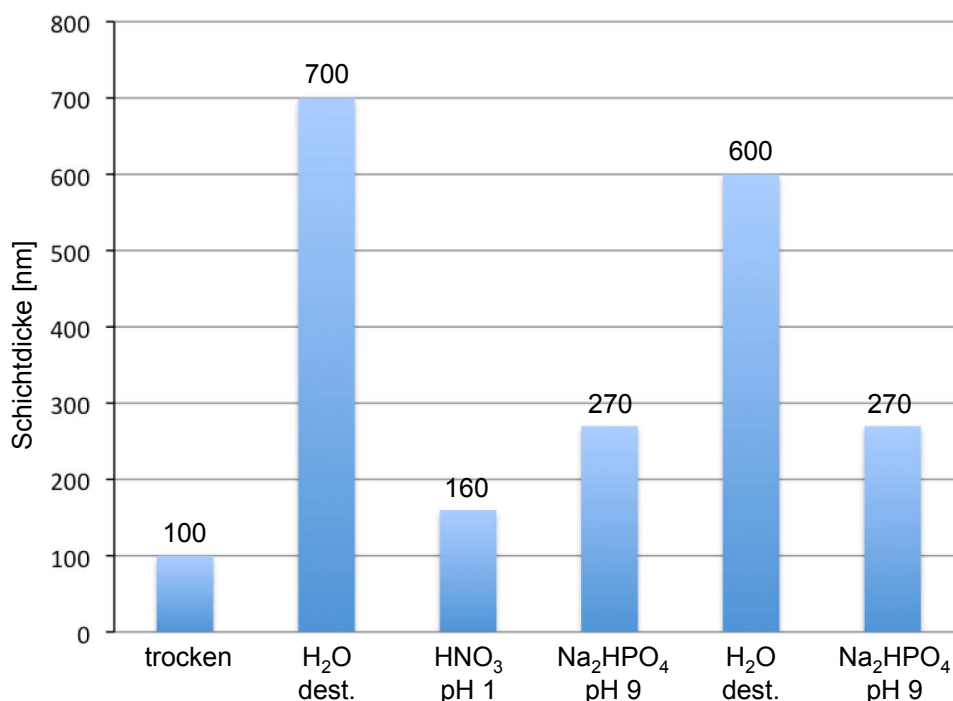
**Abb. 4.37 Strukturformeln von a) [2-(Acryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (AETAC),  
 b) 2-(Methacryloyloxy)ethyl]trimethylammoniumchlorid (METAC)  
 c) (3-Acrylamidopropyl)trimethylammoniumchlorid (AAPTAC)**

Als Polymerisationsmethode zur Herstellung der kationischen Polymerbürsten wurde die SIPGP auf APS-funktionalisierten Siliziumwafern gewählt. Hierfür wird die Monomerlösung noch mit zwei Teilen Wasser verdünnt, da es sonst zu einer zu starken Gelbildung während der Polymerisation kommt. Bei zu hoher Monomerkonzentration nimmt, neben der zu erreichenden Schichtdicke, auch die Homogenität der Probe unter der eingeschränkten Diffusion im Reaktionsgemisch signifikant ab. Mit einer 8 W UV-Lampe lassen sich innerhalb von 2 h Polymerschichtdicken von über 100 nm erzielen (siehe Kapitel 7.5.). Zudem eignet sich die Initiatorschicht auch für die UV-Lithographie (siehe Kapitel 7.14), so dass auch strukturierte Schichten hergestellt werden können.

#### 4.5.2 Quellverhalten der kationischen Polymerbürsten

Das Quellverhalten von polyelektrolytischen Bürsten hängt stark von der Ionenkonzentration und dem pH-Wert des Lösemittels ab. Eine wichtige Rolle spielt hierbei die Debye-Länge, die ein Maß für Abschirmung eines elektrischen Potentials ist.<sup>[159]</sup> Bei niedrigen Ionenkonzentrationen werden die Ladungen der Polymerkette nur von wenigen Gegenionen abgeschirmt und die Debye-Länge ist daher groß. Das elektrische Potential wirkt also auf die benachbarten Ladungen und die Polymerketten verstrecken sich. Liegen hingegen viele Ionen in der Lösung vor, so werden die Ladungen der Polymerkette wirksam abgeschirmt und die Polymerketten ziehen sich auf Grund ihrer Entropieelastizität wieder zusammen.<sup>[201]</sup>

Die Abschirmung der Ladungen ist reversibel, so dass die Ionen durch die Zugabe von destilliertem Wasser ausgespült werden können, was die Schicht wiederum aufquellen lässt. Um das Quellverhalten in Abhängigkeit der Ionenkonzentration im umgebenden Medium zu messen, wurden strukturierte PolyMETAC-Bürsten synthetisiert. Hierfür wurde ein APS-funktionalisierter Siliziumwafer mittels UV-Lithographie (siehe Kapitel 4.3.1) strukturiert und anschließend für 2 h der SIPGP (siehe Kapitel 2.2.3) mit METAC unterzogen. Die Schichtdicke der trockenen PolyMETAC-Bürsten betrug 100 nm. Die so hergestellten Strukturen wurden in die Flüssigkeitszelle des AFM eingesetzt, mit unterschiedlichen Lösungen beaufschlagt und jeweils an der gleichen Stelle vermessen. Abb. 4.38 zeigt die Messergebnisse der Schichtdicken der PolyMETAC-Bürsten in wässrigen Lösungen bei unterschiedlichen pH-Werten.

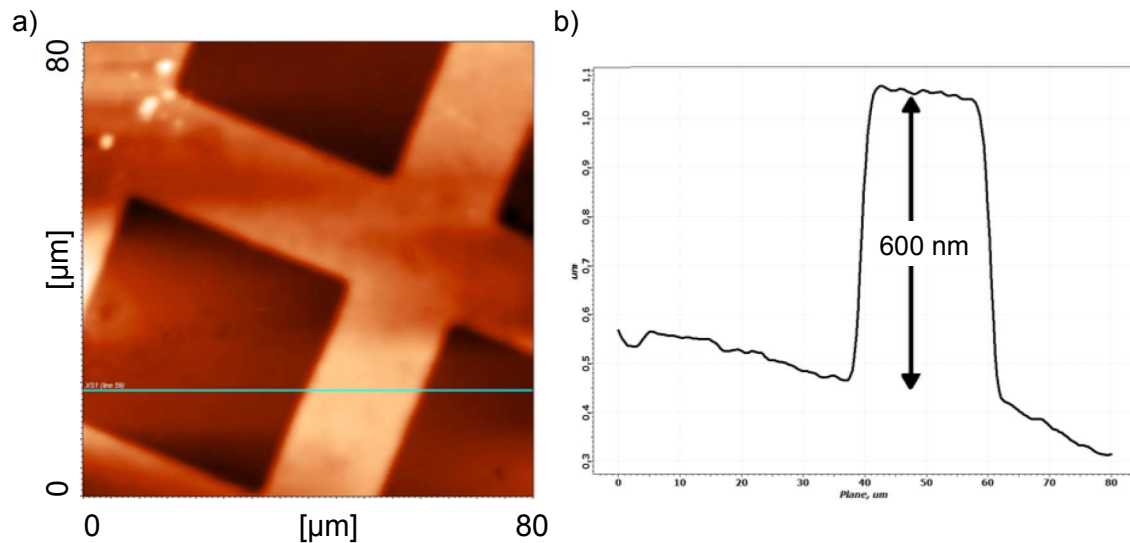


**Abb. 4.38 Ergebnisse der AFM-Messung in der Flüssigkeitszelle von strukturierten PMETAC-Bürsten in verschiedenen Medien**

Die im destillierten Wasser auf 700 nm gequollenen Bürsten kollabieren durch die Zugabe von 0,1 M Salpetersäure auf eine Höhe von ca. 160 nm. Nach dem Spülen der Zelle und Zugabe einer 0,1 M Dinatriumhydrogenphosphatlösung (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) liegt ein pH-Wert von pH 9 vor. Bei Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> handelt es sich um eine schwache Base, so dass nicht alle Moleküle dissoziiert vorliegen. Weniger dissoziierte Moleküle bedeuten auch weniger kompensierte Ladungen innerhalb der Polymerbürsten. Dies führt zu einer Schichtdicke von ca. 270 nm. Um zu überprüfen, ob die Einlagerungsvorgänge reversibel verlaufen, wurde die Messzelle anschließend mit destilliertem Wasser gespült. Die gemessene Schichtdicke nahm daraufhin



wieder stark zu und erreichte einen Wert von ca. 600 nm. In Abb. 4.39 ist der AFM-Scan dieses Messpunktes und das daraus ermittelte Höhenprofil der Bürsten gezeigt.



**Abb. 4.39 a) Höhengscan von strukturierten PolyMETAC-Bürsten in der Flüssigkeitszelle mit destilliertem Wasser als Quellmedium b) Höhenprofil an der in a) gekennzeichneten Linie**

Dass hierbei der Ausgangswert von ca. 700 nm nicht wieder erreicht wurde, kann mit verbliebenen Ionen erklärt werden, die nicht vollständig durch Spülen der Flüssigkeitszelle entfernt werden konnten. Möglicherweise wurden auch einzelne Polymerketten während der sauren Bedingungen von der Oberfläche gelöst und weggespült. In Abb. 4.39 a sind aber keine Defekte in den Strukturen zu erkennen. Der letzte Datenpunkt des Experiments zeigt, dass die Einlagerung reversibel ist und sich in der  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ -Lösung wieder eine Schichtdicke von ca. 270 nm einstellt.

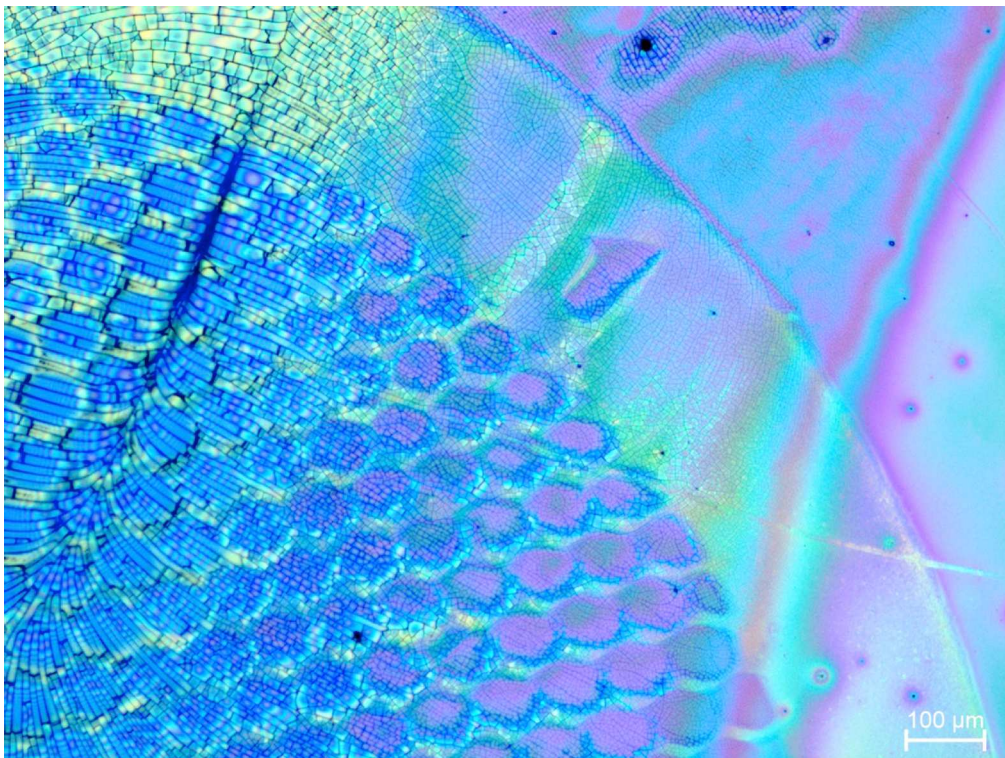
### 4.5.3 Nanopartikeleinlagerung

Die Einlagerung von Nanopartikeln unterliegt ähnlichen Gesetzen wie die Aufnahme von gelösten Ionen in Schichten aus polyelektrolytischen Bürsten. Die Ladungen der Polymerbürsten wirken durch ihr elektrisches Potenzial eine elektrostatische Anziehungskraft auf die negativ geladenen Nanopartikel aus. Zudem kommt es bei der Einlagerung zu einer Entropiestabilisierung, ähnlich dem aus der Komplexchemie bekannten Chelateffekt.<sup>[159]</sup> Da die Partikel mehrere nominelle Ladungen tragen, kompensieren sie eine entsprechend höhere Anzahl an Ladungen der Polymerbürsten. Dadurch kann die entsprechende Anzahl an Ionen freigesetzt und in das umgebende Medium abgegeben werden, so dass der Einlagerungsprozess entropisch begünstigt wird. Die Einlagerung eines Partikels ist also zumindest als kinetisch stabil anzusehen, da für eine Auslagerung des Partikels viele Bindungen gleichzeitig gelöst werden müssen, um den Partikel frei zu geben.

Beeinflusst wird die Einlagerung der Nanopartikel von der Bindungsenergie zwischen Polymer und Partikel, der Partikelgröße, der Konzentration der Partikel im umgebenden Medium und der Propfungsichte der Bürsten.<sup>[180]</sup> Für die hier durchgeführten Einlagerungsexperimente wurde die Partikelgröße, die Bindungsenergie und die Pfropfungsichte als gegeben angesehen.

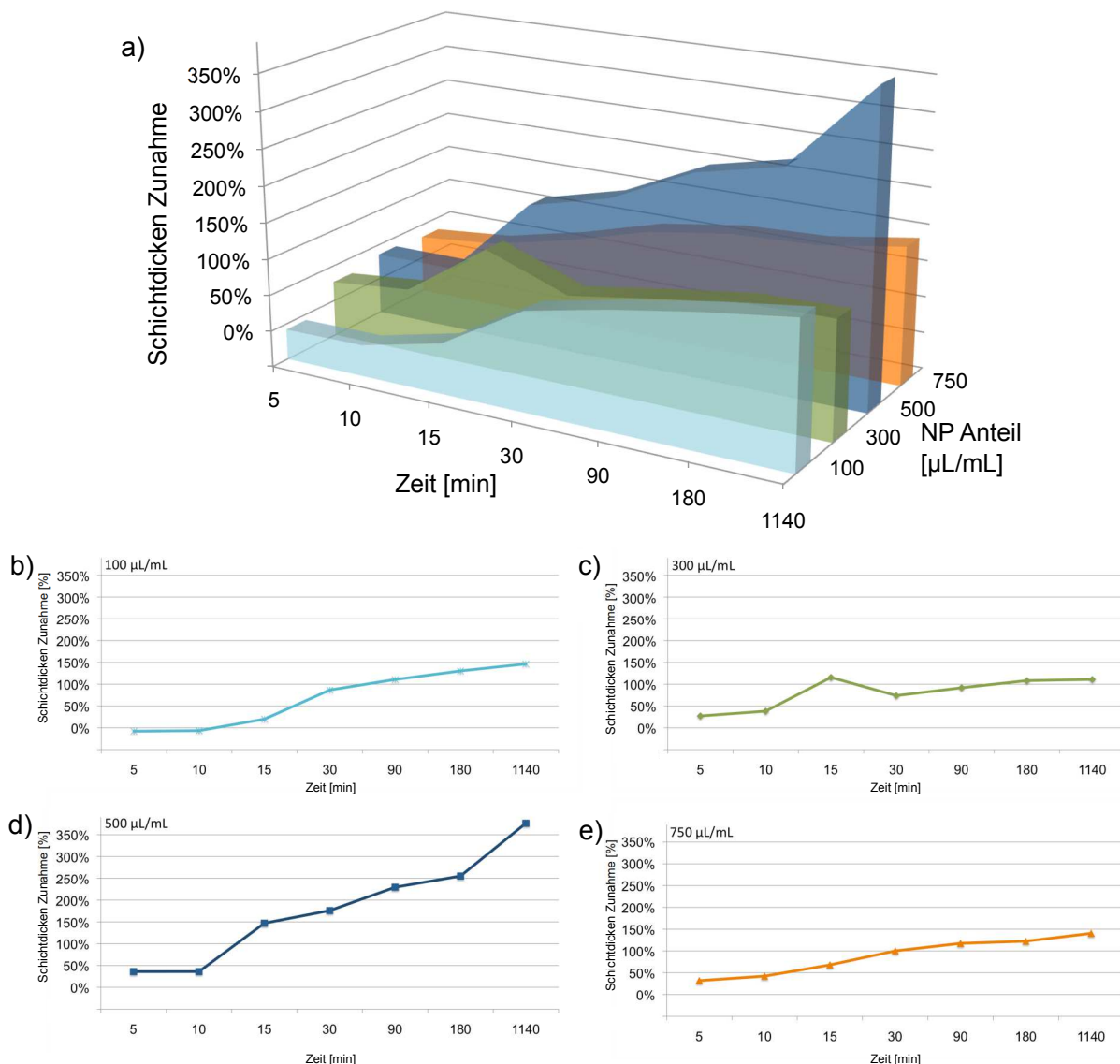
Versuche zur Einlagerung der LUDOX®-Partikel wurden an oberflächengepfropften PolyMETAC-Bürsten auf Siliziumwafern durchgeführt. Die Schichtdicke der trockenen Kompositschicht wurde mit Hilfe von AFM-Messungen untersucht und mit der ursprünglichen Schichtdicke verglichen. Dabei ist darauf zu achten, dass die Konzentration der Nanopartikel im Einlagerungsmedium nicht zu hoch ist, da die NP andernfalls auf der Oberfläche agglomerieren und eigene Schichten ausbilden.<sup>[183]</sup> Diese Schichten blockieren eine weitere Einlagerung in die Polymerschicht und machen zudem eine verlässliche Schichtdickenbestimmung unmöglich.

Bildet sich eine solche Agglomeratschicht aus, so führt der Verlust an Lösemittel während des Trocknens zu einem steigenden kapillaren Druck innerhalb der Nanopartikelschichten, bis diese kollabiert und Risse ausbildet.<sup>[184]</sup> In Abb. 4.40 ist eine Mikroskopaufnahme einer solchen Schicht aus Nanopartikeln gezeigt. Im oberen linken Bereich ist deutlich die Rissbildung der rein aus Nanopartikeln bestehenden Schicht zu erkennen.



**Abb. 4.40** Mikroskopieaufnahme einer an NP überladenen Kompositschicht. Der steigende kapillare Druck bei der Verdunstung des Lösemittels führt zu einer Rissausbildung

Um die Schichtdickenentwicklung zu untersuchen, wurden PolyMETAC-Bürsten mittels SIPGP auf Siliziumwafern hergestellt und für definierte Zeiten in unterschiedlich konzentrierte Nanopartikelsuspensionen gegeben. Diese wurden durch Zugabe eines bestimmten Volumens der unverdünnten LUDOX®-Suspension zu jeweils 1 mL destilliertem Wasser hergestellt. Die Proben wurden direkt vor dem Eintauchen in die Nanopartikelsuspension mit Wasser gespült, um die Bürsten zu hydratisieren. Nach der Reaktionszeit wurden die Proben entnommen, sofort mit Wasser abgespült und für 5 s im Ultraschallbad gereinigt um freie Partikel von der Oberfläche zu spülen. Die Schichtdicken der getrockneten Proben wurden mittels AFM bestimmt und mit den Ausgangswerten verglichen. Hierbei wurde darauf geachtet, die Messungen nur an agglomeratfreien Schichten durchzuführen. Die Entwicklung der Komposit-Schichtdicke in Abhängigkeit von Zeit und Konzentration der LUDOX®-Partikel ist in Abb. 4.41 zusammengefasst.



**Abb. 4.41 a) 3D-Darstellung der Komposit-Schichtdickenzunahme in Abhängigkeit des Nanopartikelanteils und der Zeit. b) Messpunkte für 100 µL/mL c) Messpunkte für 300 µL/mL d) Messpunkte für 500 µL/mL e) Messpunkte für 750 µL/mL**

Aus den Graphen in Abb. 4.41 ist abzulesen, dass der Hauptteil der Einlagerung innerhalb der ersten halben Stunde stattfindet und nach zwei Stunden eine Sättigung erreicht wird. Bei einer Nanopartikelzugabe von 500  $\mu\text{L/mL}$  entstehen die höchsten Schichtdicken. Steigt die Konzentration weiter an, so überwiegt die Agglomeration auf der Oberfläche und bilden eine Diffusionsbarriere, die eine weitere Einlagerung in die Polymerbürsten verhindert. Verbleibt die Probe zu lange in der Suspension, beginnt aber auch bei niedrigen Konzentrationen eine Agglomeration der Nanopartikel an der Oberfläche.

Um die Struktur der Kompositschicht zu untersuchen, wurden von einzelnen Schichten REM-Aufnahmen gemacht. Um den Querschnitt der Probe darstellen zu können, wurden die Kompositschichten zunächst mit einer Chromschicht bedampft und die Probe anschließend gebrochen. Die so behandelte Probe wurde dann auf einem abgewinkelten Probenhalter befestigt und unter dem REM untersucht.

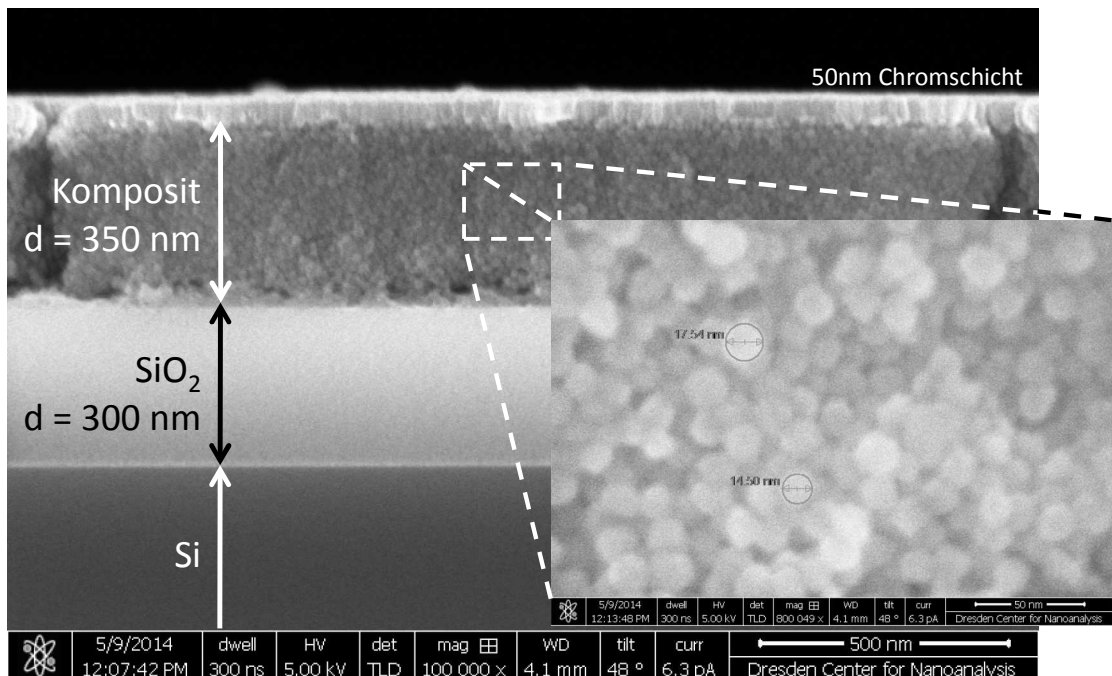


Abb. 4.42 Polymerschicht mit eingelagerten Nanopartikeln

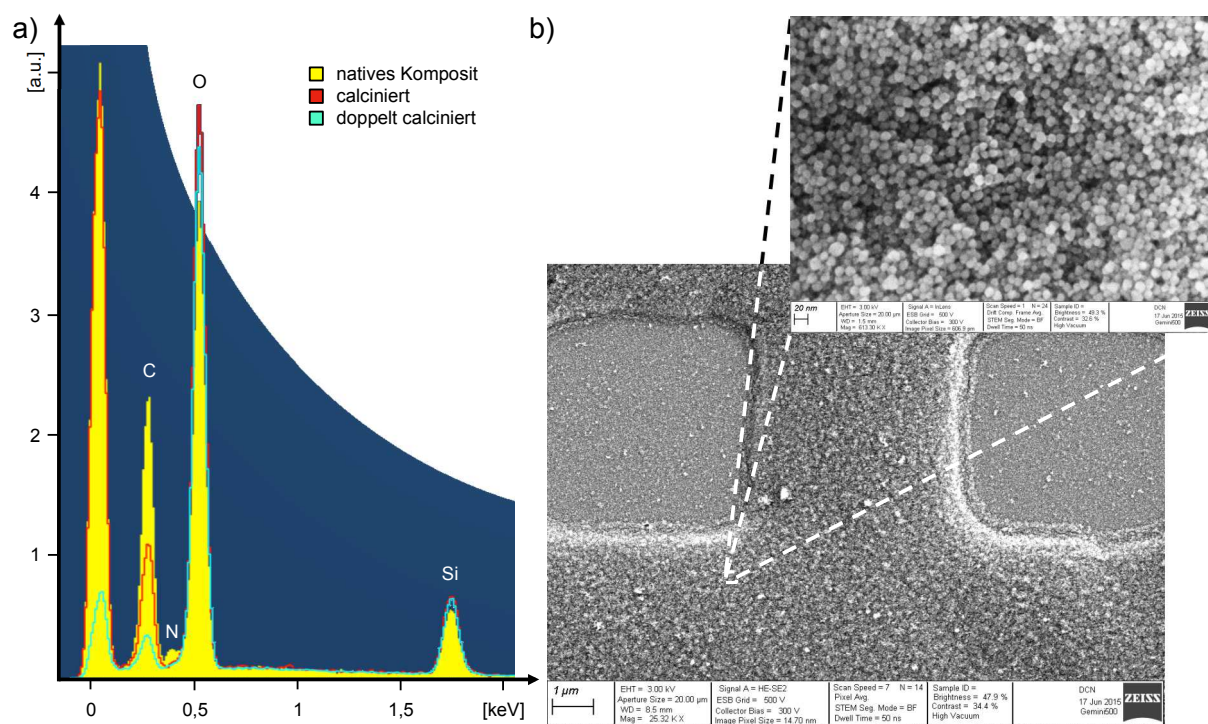
Die Aufnahmen in Abb. 4.42 zeigen, dass die eingelagerten Partikel in der gesamten Schicht gleichmäßig verteilt vorliegen. Es sind keine lateralen oder vertikalen Gradienten erkennbar. Diese Ergebnisse stehen in gutem Einklang mit Simulationen des Einlagerungsprozesses. Chen et al.<sup>[185]</sup> haben durch Monte-Carlo-Simulationen gezeigt, dass sich die Polymerbürsten nach der initialen Adsorption des Partikels an dessen Oberfläche anlagern, was dort zu einer Polymerschicht mit lokal höherer Dichte führt. Anschließend sinkt der Partikel tiefer in die Polymerschicht und strebt die Basis der Schicht an, da dort die Dichte der Polymerbürsten und somit der attraktiven Ladungen am größten ist. Jedes weitere Partikel strebt ebenfalls



eine möglichst vollständige Bedeckung mit Polymerbürsten an und wandert in Richtung Grundmaterial. Somit wird die komplette Polymerschicht von den Partikeln durchdrungen.<sup>[180]</sup> Bei etwa  $8 \times 10^5$ -facher Vergrößerung können die einzelnen Partikel in der Schicht dargestellt und vermessen werden. Der ermittelte Partikeldurchmesser liegt hier im Bereich von ca. 15 - 17 nm und ist somit etwas größer als von den ursprünglichen Partikeln, da sie von einer dichten Polymerschicht umhüllt sind.

#### 4.5.4 Calcinierung

Bei der sogenannten Calcinierung handelt es sich um eine thermische Behandlung der Kompositschichten mit dem Ziel, die organischen Anteile zu pyrolysieren und ein Sintern der LUDOX®-Partikel zu einer porösen aber stabilen Schicht zu erreichen. Hierfür wurden die Proben in einem feuerfesten Tiegel im Muffelofen auf 550 °C bei einer Heizrate von 5 K/min erhitzt. Die Temperatur wurde für ca. 14 h konstant gehalten. Der Prozess fand in normaler Atmosphäre statt, so dass genügend Sauerstoff zur Oxidation des organischen Materials zur Verfügung stand. Nachdem die Probe abgekühlt war wurde sie entnommen und geteilt. Eine Hälfte wurde einer zweiten Calcinierung unterzogen. Anschließend wurden beide Proben mittels Elektronenmikroskop und EDX untersucht und mit einer uncalcinierten Probe verglichen. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.43 dargestellt.



**Abb. 4.43 a) Vergleich der EDX-Messergebnisse von nativem Komposit, calciniertem und doppelt calciniertem Komposit b) REM-Aufnahmen der calcinierten Proben**

Die Auswertung der EDX-Daten zeigt eine deutliche Abnahme des Kohlenstoffgehalts in der Schicht durch die Calcinierung. Stickstoff ist mit dieser Methode lediglich in der uncalcinierten Probe nachweisbar, was ebenfalls darauf hindeutet, dass die Polymerschicht degradiert. Es ist allerdings auch zu sehen, dass selbst nach einem zweiten Calcinierungsschritt noch Kohlenstoff in der Probe enthalten ist. Dies deutet darauf hin, dass das organische Material mit dieser Methode nicht vollständig ausgetrieben werden konnte. Um dies zu erreichen müsste die Glühzeit weiter verlängert oder die Atmosphäre mit Sauerstoff angereichert werden, um die Bildung von flüchtigem Kohlenstoffdioxid zu begünstigen. Eine weitere Möglichkeit wäre die Verwendung einer nasschemischen Methode zur Umwandlung des organischen Materials, etwa mit heißer Piranha-Lösung.

Die REM-Aufnahmen in Abb. 4.43 zeigen, dass nach der Calcinierung eine poröse Partikelschicht auf der Oberfläche vorhanden ist. In höherer Vergrößerung sind die einzelnen Nanopartikel gut zu erkennen.

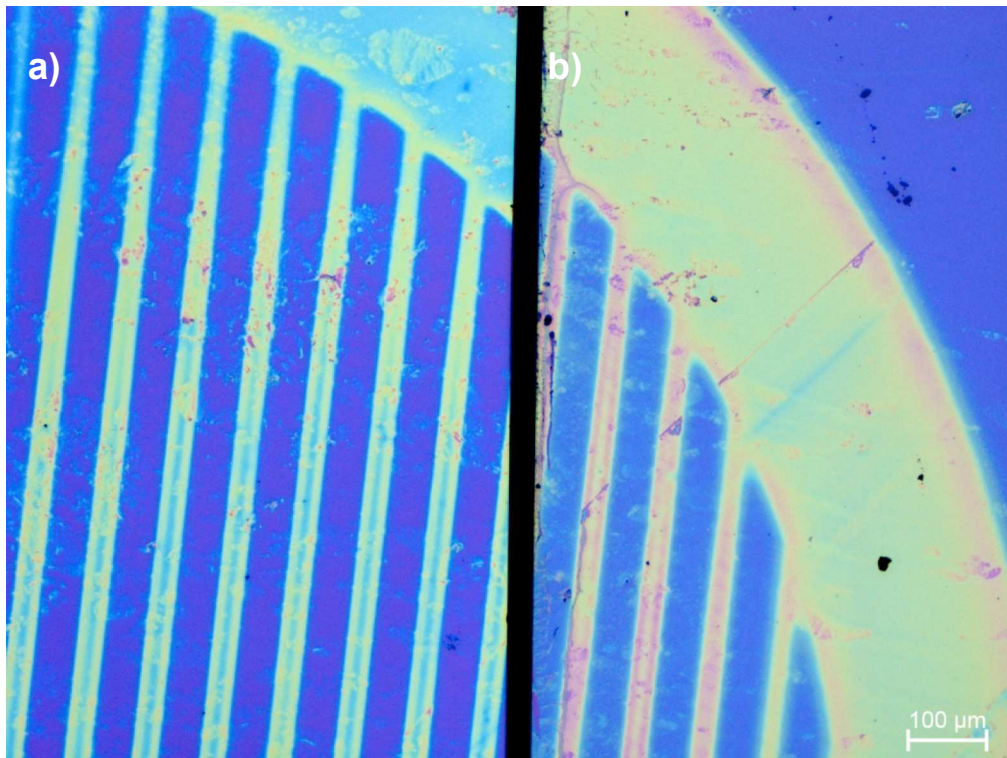
### **4.5.5 Strukturierte Kompositschichten**

Auch bei den Kompositschichten ist eine Strukturierung möglich. Um diese zu erreichen, wurde die in Kapitel 4.3.1 beschriebene UV-Strukturierung der Initiatorschicht verwendet. Nach der Polymerisation stehen strukturierte Polymerbürsten zur Verfügung in die wiederum Nanopartikel eingelagert werden können.

#### **4.5.5.1 Strukturierte Schichten mittels SIPGP**

Durch SIPGP von METAC auf UV-strukturierten Initiatorschichten lassen sich bereits nach einer Polymerisationszeit von 1 h strukturierte polykationische Polymerbürsten mit einer Schichtdicke von ca. 40 - 50 nm synthetisieren. Diese können anschließend dazu verwendet werden um strukturierte Kompositschichten durch die Einlagerung von Nanopartikeln zu erhalten.

Abb. 4.44 zeigt die Mikroskopaufnahme einer solchen Probe vor und nach der Kompositbildung durch die Einlagerung von LUDOX®-Partikeln.



**Abb. 4.44 a) strukturierte PolyMETAC-Bürsten auf einem Siliciumwafer b) strukturierte Kompositschicht nach der Einlagerung von LUDOX®-Partikeln**

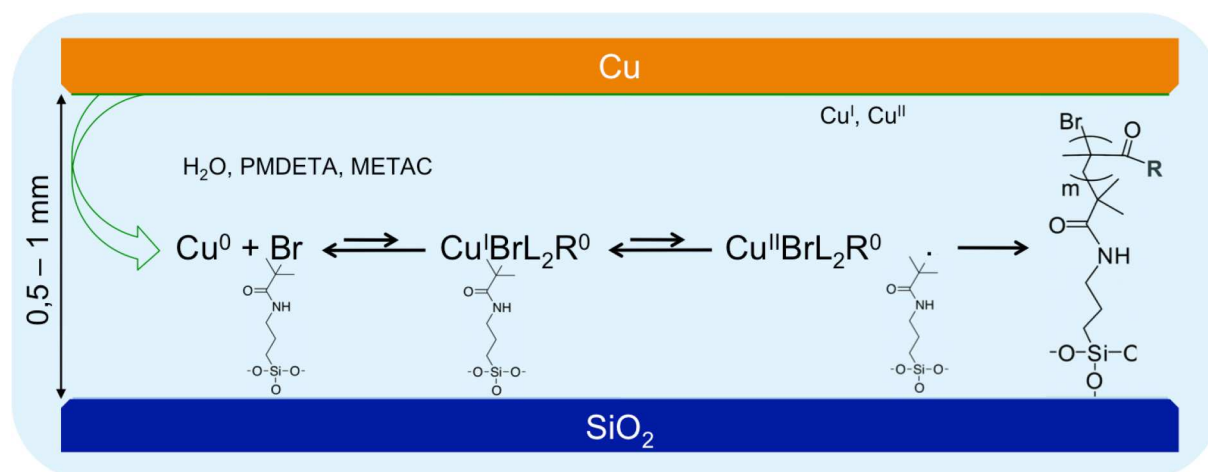
In den Aufnahmen ist ein deutlicher Farbunterschied zu erkennen. Die Strukturen in Abb. 4.44 b zeigen einen höheren Kontrast und ein ins Rote verschobene Farbspektrum. Dies zeigt, wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben, den Schichtdickenzuwachs der durch die Einlagerung der Nanopartikel hervorgerufen wird. Die inhomogene Farbverteilung deutet aber darauf hin, dass die Strukturen nicht sehr scharf abgebildet wurden und sich auch in den Zwischenräumen Polymer befindet. Dies ist vor allem auf die gewählte Polymerisationsmethode zurückzuführen. Die SIPGP ist im Gegensatz zu z. B. ATRP-Methoden nicht gruppenselektiv und kann daher auch auf kohlenstoffhaltigen Rückständen, wie sie bei der verwendeten UV-Strukturierung vorkommen, noch Polymerbürsten erzeugen.<sup>[36]</sup>

Das Experiment zeigt, dass es mit der gewählten Strategie möglich ist, die Strukturen der Polymerbürsten durch die Einlagerung der LUDOX®-Partikel zu verstärken. Um zudem scharfe Strukturen zu erhalten, wurde mit der ATRP ein Polymerisationsverfahren eingesetzt, welches Gruppenselektiv ist und daher bessere Ergebnisse bei der Strukturierung liefern kann.

#### 4.5.5.2 Strukturierte Schichten mittels ATRP

Bei einer oberflächeninitiierten ATRP tritt die Polymerisation nur in den Bereichen auf, in denen sich ein ATRP-Initiator auf der Oberfläche befindet. Dieser besteht hier aus einer  $\alpha$ -Bromoisobutylgruppe, die leicht durch UV-Strahlen zerstört werden kann. Daher eignet sich eine Monolage dieses Initiators für die in Kapitel 4.3.1 vorgestellte UV-Strukturierung. Da die ATRP sehr gruppenspezifisch ist, tritt sie nicht in den Zwischenräumen auf und liefert ein sehr scharfes Abbild der eingesetzten Fotomaske.

In der Literatur finden sich viele Vorschriften für eine oberflächeninitiierte ATRP.<sup>[39,45,53,186]</sup> Für die hier gezeigten Experimente wurde die sogenannte *surface-initiated Cu(0)-mediated controlled radical polymerization* (SI-CuCRP) angewendet. Diese zeigt die bislang höchsten Polymerisationsraten für vergleichbare Systeme und eignet sich besonders da auf den Zusatz von Kupfersalzen im Reaktionsgemisch verzichtet werden kann.<sup>[54]</sup> Die Reaktionsgleichung ist schematisch in Abb. 4.45 dargestellt.

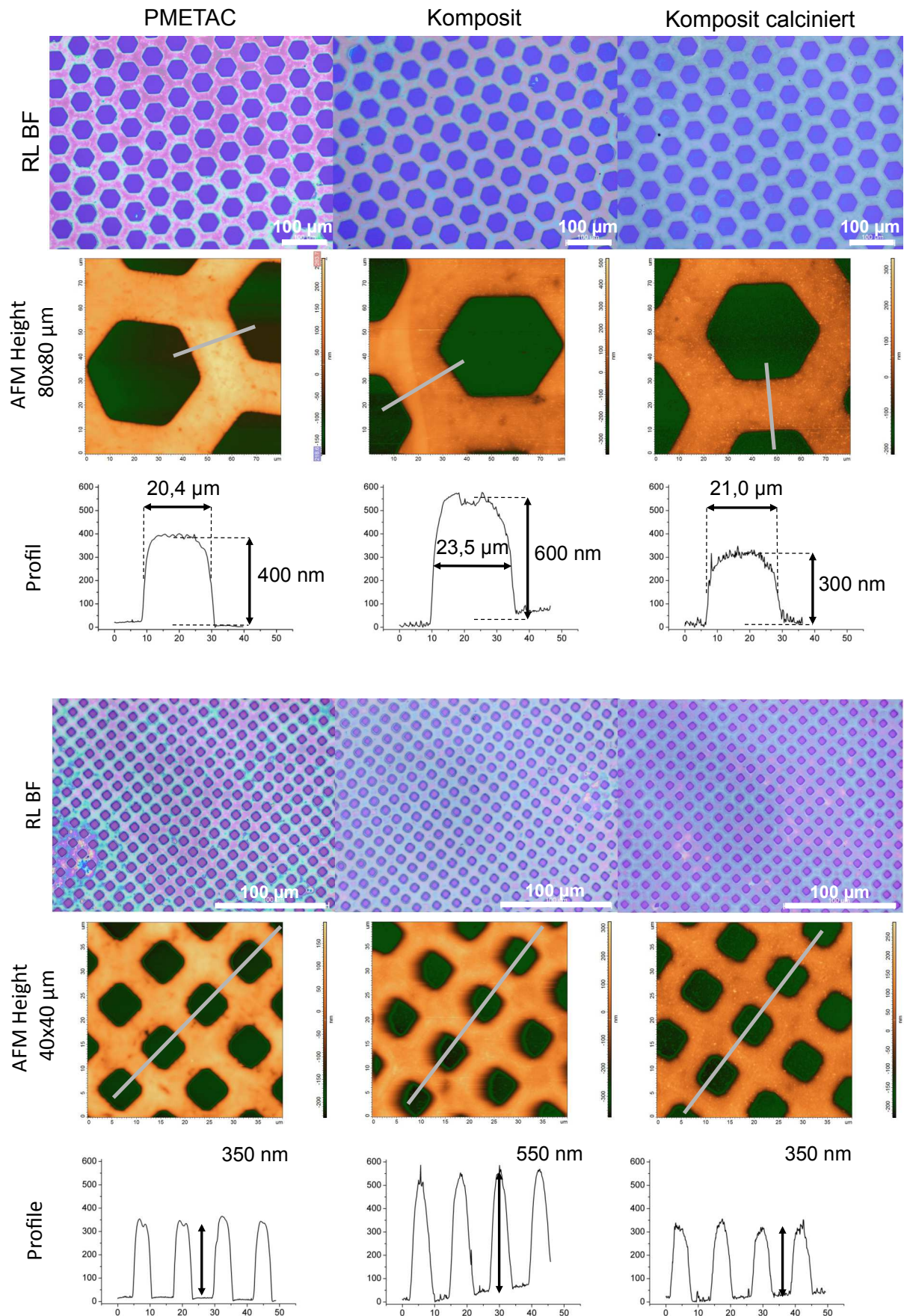


**Abb. 4.45 Schematische Darstellung des Aktivierungsschritts der SI-CuCRP**

Für die Polymerisation wurden ATRP-Initiator-tragende Siliciumwafer mit einem TEM-Netzchen belegt und mit Quarzglas bedeckt. Sie werden dann für 45 min mit starkem UV-Licht bestrahlt, wodurch der Initiator in den unbeschatteten Bereichen deaktiviert wird. Anschließend wurde die Oberfläche mit einem Spacer auf einem kupferbedampften Waver befestigt und in eine entgaste Lösung aus 1 mL destilliertem Wasser, 1 mL METAC-Lösung (80 wt%) und 18,4  $\mu$ L 1,1,4,7,7-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) getaucht.

Abb. 4.46 zeigt die Proben, die mit dieser Methode synthetisiert wurden.





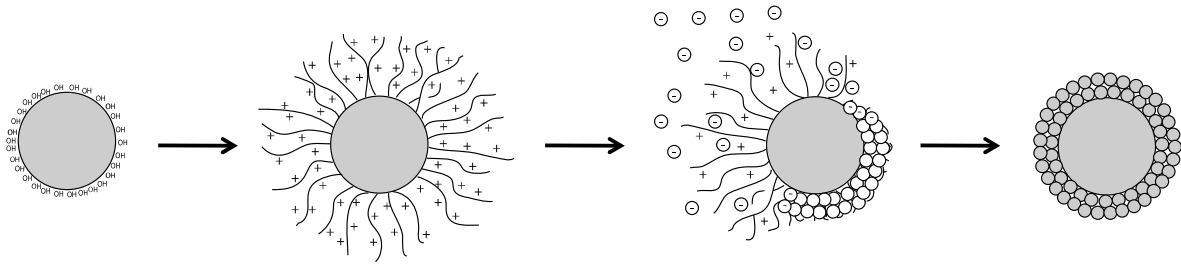
**Abb. 4.46** Mikroskopieaufnahmen und AFM-Daten zweier Proben strukturierter PMETAC-Bürsten vor und nach der Einlagerung von NP und nach der Calcinierung

Die Zusammenstellung zeigt Mikroskopieaufnahmen und AFM-Daten von zwei Strukturen unterschiedlicher Dimensionen in den verschiedenen Syntheseschritten. In den Mikroskopieaufnahmen sind großflächig-strukturierte und sehr homogene Polymerbürsten zu erkennen. Aus der AFM-Messung lässt sich die Höhe der Strukturen mit 400 nm für die Probe mit der wabenförmigen Struktur bzw. 350 nm für die quadratischen Strukturen bestimmen. Da gerade bei den strukturierten Proben die Ausbildung einer Agglomerationsschicht stören würde, wurde die Nanopartikeleinlagerung mit 400 µL Nanopartikelsuspension in 1 mL Wasser für zwei Stunden durchgeführt. Mit diesen Parametern stieg die Höhe der Strukturen auf 600 nm bzw. 550 nm an. Die Strukturen dehnen sich aber nicht nur nach oben, sondern auch zur Seite hin aus. In den AFM-Scans ist die Zunahme der Stegbreite deutlich zu sehen.

Durch die Calcinierung werden die organischen Polymerbürsten pyrolysiert und die Schichtdicke, sowie die Breite der Strukturen verringern sich. Es bleiben Strukturen mit einer Höhe von 300 nm bzw. 350 nm zurück.

### 4.6 Core-Shell-Partikel

Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, ist es möglich, eine dicht gepackte Schicht aus Nanopartikeln in einem einzigen Einlagerungsschritt zu erzeugen. Dieses Verfahren soll nun auch auf Mikropartikel angewendet werden um *core-shell*-Partikel, mit einem festen Kern und einer Hülle aus Nanopartikeln, herzustellen. Durch eine anschließende Pyrolyse der Polymerbürsten können daraus stationäre Phasen für HPLC-Säulen hergestellt werden. Wie in Kapitel 2.7 erwähnt, werden kommerziell erhältliche Partikel meist nach dem *layer-by-layer*-Prinzip hergestellt.<sup>[143]</sup> Hierzu wird ein organischer Polyelektrolyt auf die Primärpartikel aufgebracht und anschließend die entgegengesetzt geladenen Nanopartikel angelagert. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis die gewünschte Schichtdicke erreicht ist.<sup>[144,145]</sup> Durch eine anschließende Pyrolyse der organischen Anteile entstehen *core-shell*-Partikel mit einer porösen Hülle um einen festen Kern. Dieses Verfahren erfordert jedoch sehr aufwändige und wiederholte Spülschritte zwischen den einzelnen Anlagerungsschritten, um überschüssiges Material zu entfernen und die Agglomeration der Partikel zu verhindern.<sup>[140]</sup>

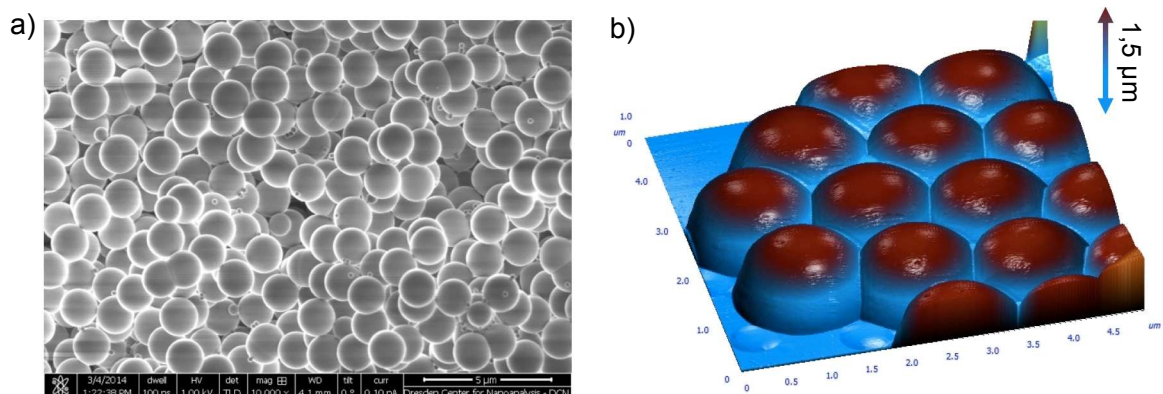


**Abb. 4.47 Schematische Darstellung der Synthesestufen für *core-shell*-Partikel. Auf die Primärpartikel werden im ersten Schritt kationische Polymerbürsten aufgepfropft, in welche sich im zweiten Schritt die Nanopartikel einlagern. Durch Calcinieren werden poröse *core-shell*-Partikel erhalten.**

Durch die Verwendung von oberflächengepfropften Polymerbürsten könnten diese Spülschritte umgangen werden, da sich die Nanopartikel in einem einzigen Schritt in die Polymerschicht einlagern lassen. Die entstehende Schichtdicke wird dabei durch die Polymerschichtdicke bestimmt. Durch anschließendes Calcinieren werden auch bei dieser Methode die Polymerbürsten thermisch entfernt, wobei die Nanopartikel zu einer porösen Schale um den festen Kern sintern.

#### 4.6.1 Mikropartikel

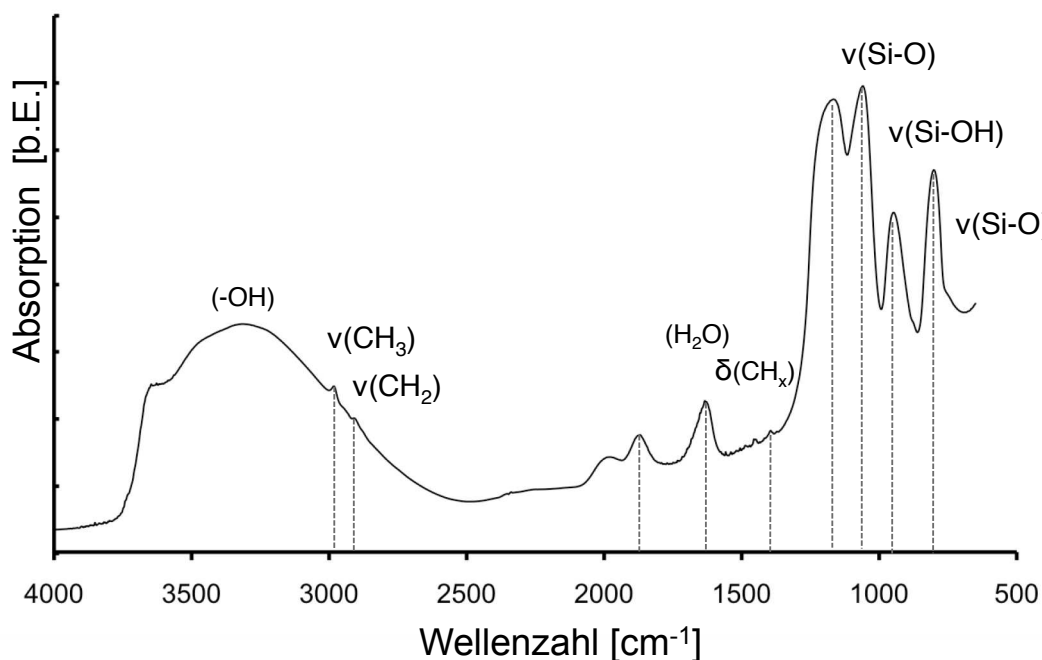
In der Literatur finden sich *core-shell*-Partikel für die Verwendung als HPLC-Säulenmaterial mit Durchmessern von 1,6  $\mu\text{m}$  bis 5  $\mu\text{m}$ .<sup>[140]</sup> Bei den hier verwendeten Mikropartikeln handelt es sich um Silicapartikel, die nach dem Stöberverfahren<sup>[187]</sup> aus Tetraethoxysilan hergestellt wurden. Die MONOSphere-1500-Partikel weisen einen Durchmesser von ca. 1,5  $\mu\text{m}$  auf und wurden von der Fa. Bischoff (Leonberg, Deutschland) im nativen Zustand und funktionalisiert zur Verfügung gestellt. Laut den Herstellerangaben trugen die funktionalisierten Partikel Amino-, oder Diol-Funktionen, die z. B. durch Aminopropyldiethoxymethylsilan an die Oberfläche gebunden wurden.



**Abb. 4.48 a) REM- und b) AFM- Aufnahmen der verwendeten MONOSpher-1500-Partikel**

In Abb. 4.48 a ist ein REM-Aufnahme und in Abb. 4.48 b das Höhenprofil eines AFM-Scans der Partikel gezeigt. Aus beiden Darstellungen wird deutlich, dass die Partikel in einer engen Größenverteilung vorliegen und eine porenfreie Oberfläche besitzen.

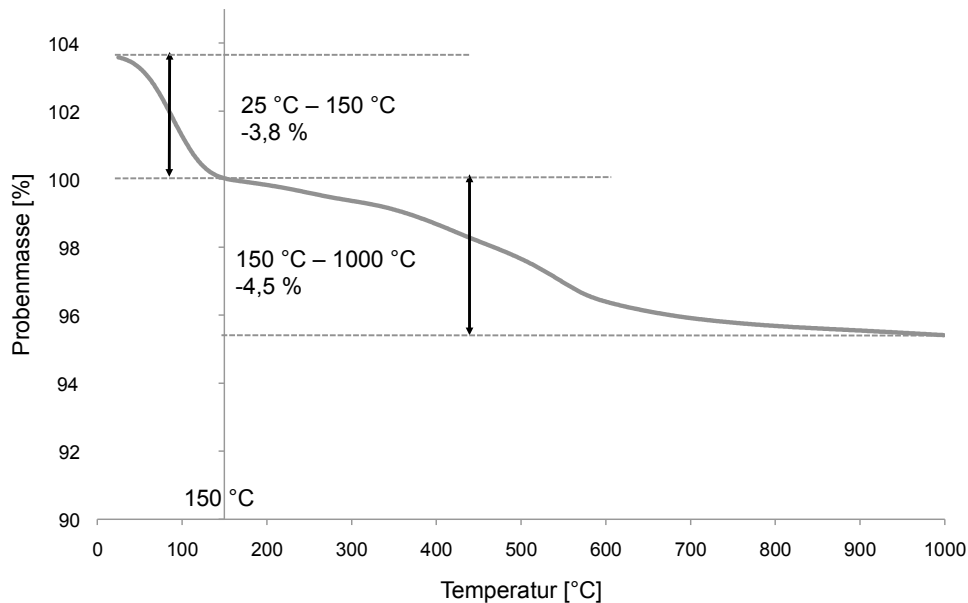
In Abb. 4.49 ist das IR-Spektrum von unfunktionalisierten Primärpartikeln MONOSpher-1500 gezeigt. Neben den Banden für die Schwingungen der Si-O- ( $1090\text{ cm}^{-1}$ ,  $795\text{ cm}^{-1}$ ) und Si-OH- ( $950\text{ cm}^{-1}$ ) Gruppen sind auch Banden bei  $2980\text{ cm}^{-1}$  und  $2930\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, die den  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Gruppen der verbliebenen Alkoxygruppen zugeordnet werden können.<sup>[188]</sup>



**Abb. 4.49 IR Spektrum von unfunktionalisierten Mikropartikeln**

Eine Elementaranalyse der Partikel lieferte Atomanteile von  $\text{N} = 0,095\%$ ;  $\text{C} = 0,577\%$ ,  $\text{H} = 0,533\%$ . Dabei liegt der Kohlenstoffgehalt etwas höher als erwartet, was wiederum auf die verbliebenen Alkoxygruppen zurückzuführen ist.

Bei der thermogravimetrischen Analyse (TGA) der Partikel muss beachtet werden, dass der Feuchtigkeitsgehalt von hygroskopischen Proben in Abhängigkeit der Messumstände variiert. Gerade bei stark hydrophilen Polymerbürsten zeigt sich dadurch ein deutlicher Masseverlust durch das Austreiben von Wasser. Dieser Prozess ist bei ca.  $150\text{ °C}$  beendet und der Abbau der Probe beginnt. Bei der Auswertung der Messkurven wurde daher die Probenmasse, die bei  $150\text{ °C}$  im Tiegel vorliegt, auf  $100\%$  skaliert. Dadurch werden die Einflüsse durch adsorbiertes Wasser minimiert und die Abbauraten der Proben können leichter miteinander verglichen werden.



**Abb. 4.50 TGA Messkurve von MONOSper-Amino-Partikeln. Der Masseverlust bis 150 °C wird durch ausgetriebenes Wasser verursacht. Daher wird die Probenmasse an diesem Punkt auf 100 % skaliert**

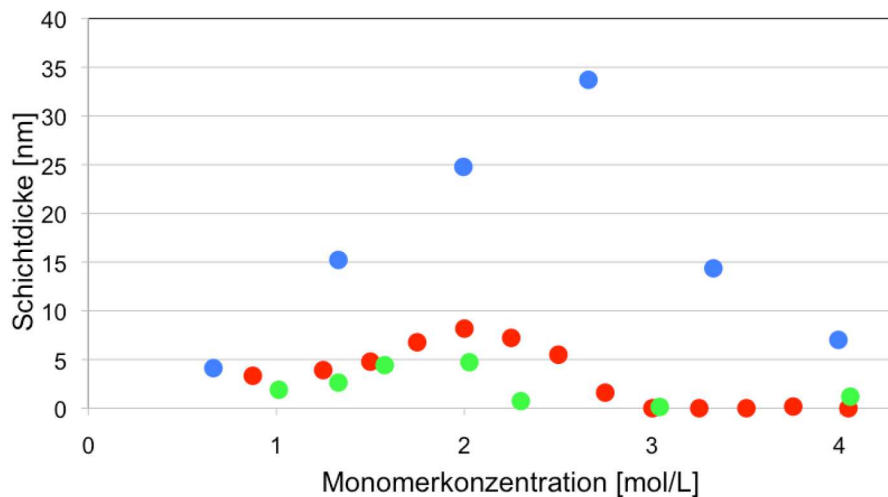
Abb. 4.50 zeigt eine vollständige Messkurve, die nach dem oben beschriebenen Verfahren skaliert wurde. In den folgenden Diagrammen sind nur noch die Werte oberhalb von 150 °C aufgetragen. Anhand der Kurve ist ein deutlicher Masseverlust von insgesamt ca. 8,3 % zu erkennen. Wie oben beschrieben, wird der Massenverlust von ca. 3,8 % zu Beginn der Messung durch das Austreiben von Wasser verursacht. Der weitere Probenabbau von ca. 4,5 % kann hauptsächlich den nicht abreagierten Ethoxygruppen aus dem Herstellungsprozess<sup>[187]</sup> zugeordnet werden. Dieser Massenverlust der nativen Partikel muss bei den nachfolgenden Messungen beachtet werden. Um einen Messwert für die Masse des gepfropften Polymers zu erhalten, werden die Messkurven immer im Vergleich zur Messkurve der nativen Partikel betrachtet und lediglich der Unterschied zwischen beiden Kurven bewertet.

#### 4.6.2 Redox-Polymerisation auf planaren Substraten

Für die Synthese der Polymerbürsten auf den Partikeln wurde das in Kapitel 2.2.5 beschriebene Cer-basierte Redox-Polymerisationsverfahren verwendet.<sup>[55]</sup> Dieses verspricht im Gegensatz zu einer UV-Polymerisation eine gleichmäßigere Schichtbildung und eine einfachere Skalierung der Versuche. Mit diesem Verfahren gelang es unter anderem Acrylamid in Lösung zu polymerisieren<sup>[56]</sup> und auf Silikapartikel zu pfropfen.<sup>[57]</sup> Zudem wird diese Methode zur industriellen Herstellung von Ionentauschern verwendet, für die ebenfalls polykationische Polymerbürsten auf Silica-Trägermaterial gepfropft werden.<sup>[59]</sup>



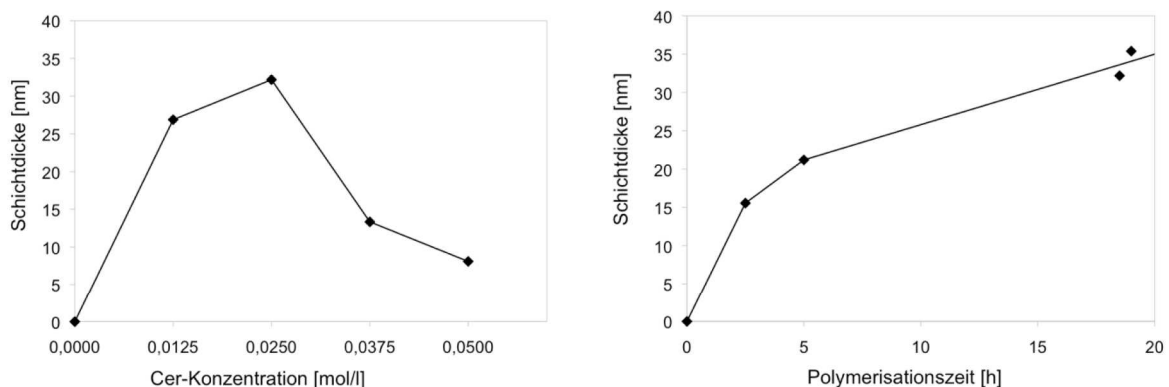
Um das Polymerisationsverhalten auf der Oberfläche zu untersuchen und optimale Versuchsparameter zu definieren, wurden planare Substrate als Modellsystem herangezogen. Aufgrund der einfacheren Aufarbeitung und einer besser zugänglichen Analytik wurde die Pfropfung von unterschiedlichen Monomeren mit Hilfe von Cer(IV)-ammoniumnitrat (CAN) induzierten Redox-Polymerisation auf APS-beschichteten Wafern untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass mit AETAC die besten Ergebnisse zu erreichen waren.



**Abb. 4.51 Polymerschichtdicke in Abhängigkeit zur Monomerkonzentration für unterschiedliche Monomere: AETAC (blau), METAC (rot), AAPTAC (grün)**

Die Experimente zeigen eine deutliche Abhängigkeit der Polymerschichtdicke von der Monomerkonzentration. Bis zu einem Maximum von etwa 35 nm bei etwa 3 mol/L steigt die PAETAC-Schichtdicke linear an. Bei einer weiteren Erhöhung der Monomerkonzentration konnten nur noch kleinere Schichtdicken nachgewiesen werden.

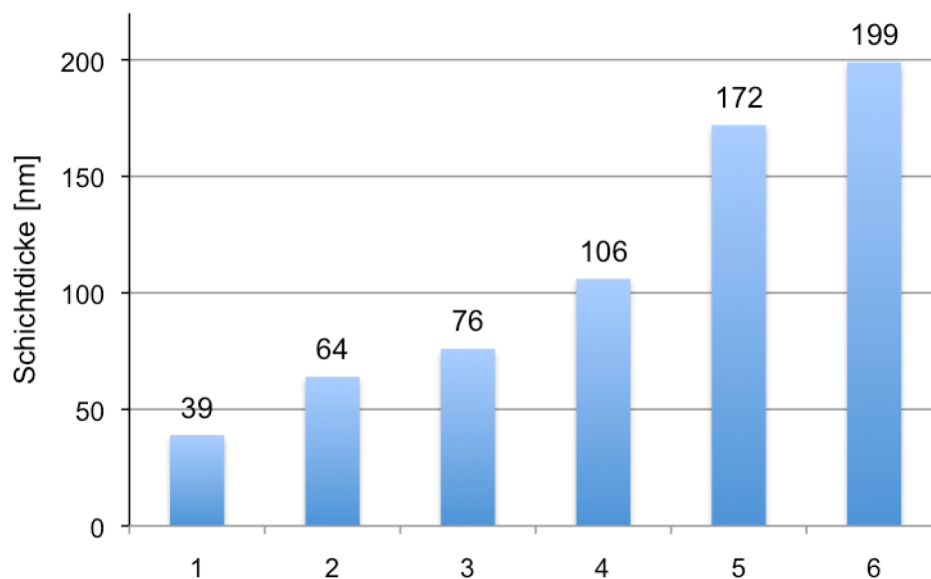
Durch die Variation der Cer-Konzentration wurden die gewählten Parameter bestätigt. Nach 18,5 h konnten bei einer Monomerkonzentration von 3 mol/L bei einer Cer-Konzentration von 0,025 mol/L in der Reaktionslösung die höchsten Schichtdicken nachgewiesen werden.



**Abb. 4.52 Schichtdicke in Abhängigkeit der Cer-Konzentration und der Polymerisationszeit**

Die Schichtdickenentwicklung zeigt, dass der Zuwachs mit der Zeit abnimmt und bei einer Polymerisationszeit von 19 h eine Schichtdicke von ca. 35 nm erreicht wurde. Eine weitere Verlängerung der Polymerisationszeit führte zu keiner wesentlichen Erhöhung der Schichtdicke.

Um dennoch höhere Schichtdicken zu erhalten wurden die gespülten Proben in eine neue Polymerisationslösung gegeben und erneut polymerisiert. Die in Abb. 4.53 gezeigten Ellipsometriedaten zeigen, dass so die Schichtdicke nach sechs konsekutiven Polymerisationen auf etwa 200 nm gesteigert werden konnte.

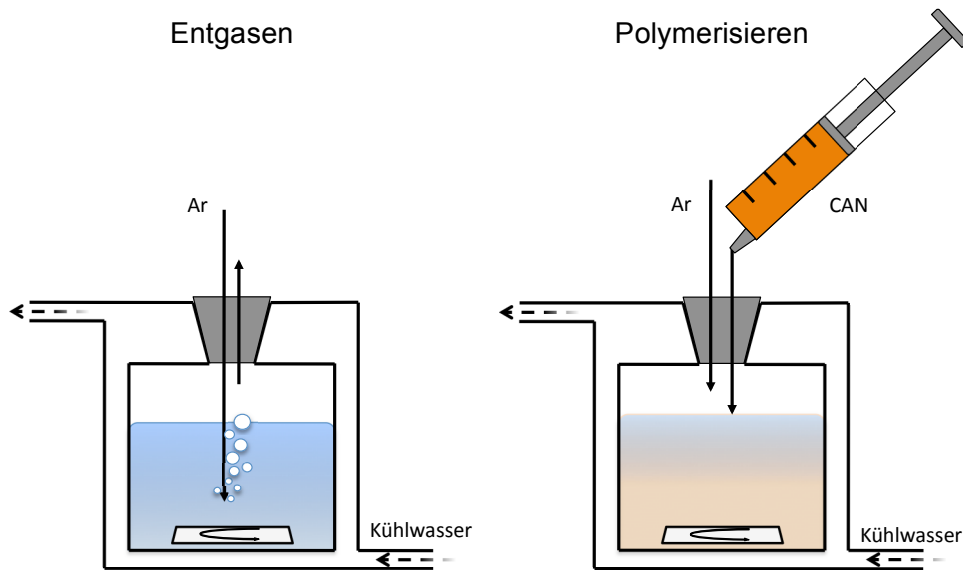


**Abb. 4.53 Schichtdickenentwicklung bei konsekutiver RedOx-Polymerisation von AETAC**

Der Schichtdickenzuwachs beträgt Durchschnittlich ca. 33 nm. Dies deckt sich mit den Beobachtungen der vorangegangenen Experimente und zeigt, dass die radikalbildende Reaktion auch auf bereits gepropftem Polymer stattfindet. Eine Polymerisation in Lösung ist daher ebenfalls nicht auszuschließen.

#### 4.6.3 Redox-Polymerisation auf Partikeln

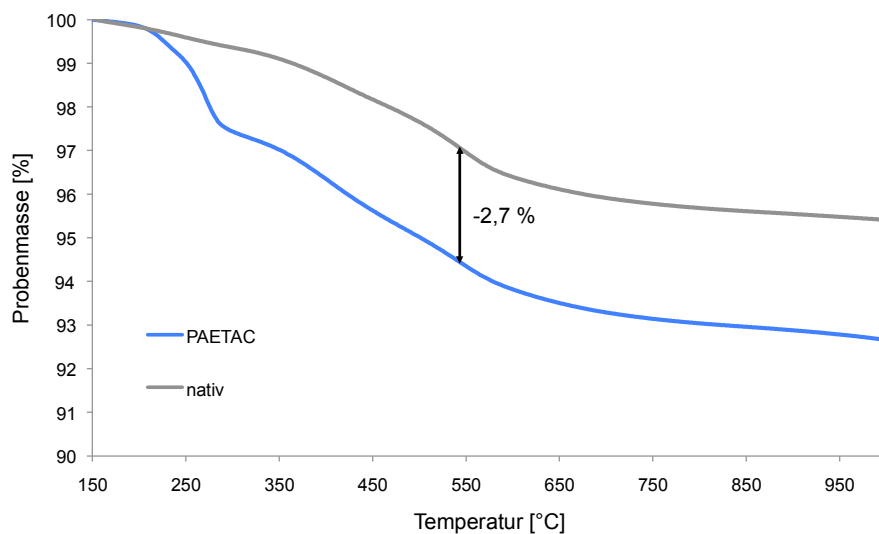
Die Experimente zur Funktionalisierung der Partikel wurden, wie in Abb. 4.54 dargestellt, in einem doppelwandigen Reaktor durchgeführt, dessen Mantel an das Kühlwassernetz angeschlossen war. Die Partikel und das Monomer wurden zusammen mit dem Lösemittel im Reaktionsraum vorgelegt, dispergiert und unter stetigem Rühren mittels durchströmenden Argons entgast. Die Cer(IV)-Ammoniumnitrat- (CAN) Lösung wurde separat angesetzt und ebenfalls entgast. Die Zugabe der Initiatorlösung erfolgte unter Argongegenstrom.



**Abb. 4.54 Versuchsaufbau zur RedOx-Polymerisation auf Partikeln**

#### 4.6.3.1 Parameter des Vergleichsystems

Um die oben beschriebenen Parameter auf die Partikel zu übertragen, müssen etwa 30 mL Monomerlösung für die Funktionalisierung von 500 mg Partikel eingesetzt werden. Nach Zugabe der Cer(IV)-Lösung erwärmt sich das Gemisch rasch und geliert durch eine starke Polymerisation in der Lösung. Nach der Aufreinigung der Partikel durch mehrmaliges Abzentrifugieren und Redispergieren in destilliertem Wasser zeigte die thermogravimetrische Messung einen um ca. 2,7 % höheren Massenabbau gegenüber den nativen Partikeln. Dieser Unterschied ist auf gepfropfte Polymerbürsten zurückzuführen. Die Messkurven sind in Abb. 4.55 dargestellt.



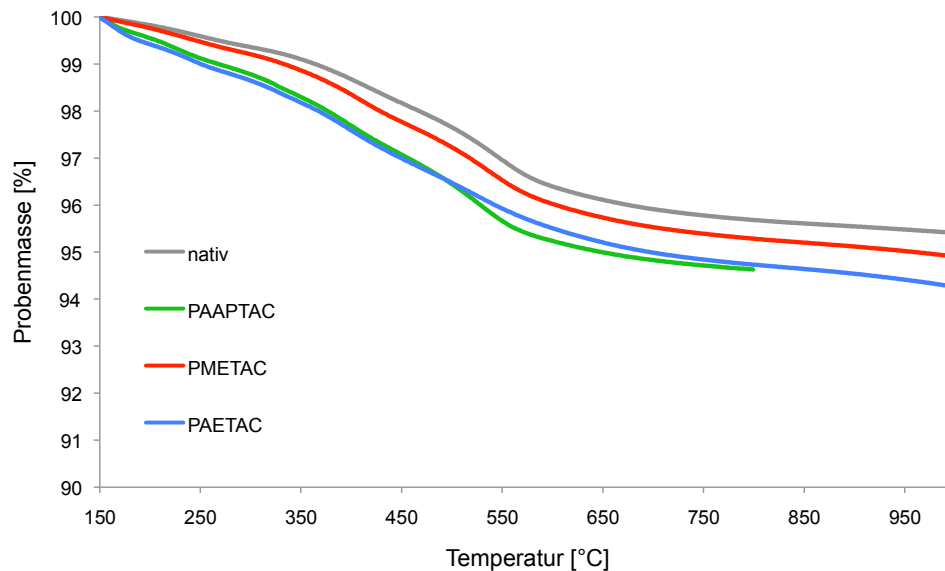
**Abb. 4.55 Vergleich der TGA Messkurven von nativen und Partikeln mit PAETAC-Bürsten.**

Im Hinblick auf ein Up-Scaling des Prozesses sind die eingesetzten Mengen jedoch nicht wirtschaftlich, so dass nach weiteren Prozessparametern gesucht wurde.



#### 4.6.3.2 Parameter von Merck

In einem Patent zur Herstellung von Ionentauschern beschreibt die Fa. Merck (Darmstadt, Deutschland) die Cer-initiierte Pfropfpolymerisation von unterschiedlichen Monomeren auf Silicatträgern.<sup>[59]</sup> Nach diesen Prozessparametern wurden drei kationische Monomere, METAC, AETAC und AAPTAC, auf die Partikel gepfropft. Die TGA-Messungen der Proben nach der Aufreinigung sind in Abb. 4.56 gezeigt.

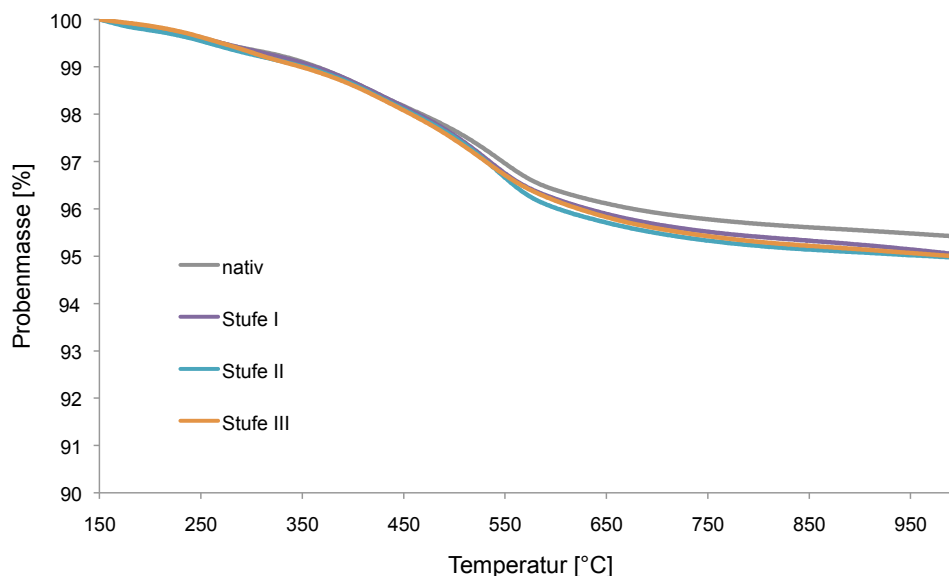


**Abb. 4.56 TGA-Messkurven zum Vergleich der Monomere**

Die Kurven in Abb. 4.56 zeigen einen um ca. 1 - 2 % höheren Massenverlust im Vergleich zu den nativen Partikeln. Dabei ist der Abbau für die Monomere AAPTAC, und AETAC etwas stärker als für METAC. Dies liegt bei ansonsten gleichen Umständen an den höheren Reaktivitäten der unmethylierten Acrylsäuregruppe und der Acrylamidfunktion im Vergleich zur Methacrylsäure.

#### 4.6.3.3 Konsekutive Polymerisation

Bei der konsekutiven Polymerisation zur Erhöhung des gepfropften Polymeranteils wurden die Partikel nach der Aufreinigung wieder in den Reaktor mit frischer Polymerisationslösung gebracht und das Verfahren wiederholt. Es wurden drei aufeinanderfolgende Polymerisationen durchgeführt. Über die TGA Messungen konnte allerdings keine nennenswerte Zunahme des Polymeranteils ermittelt werden.

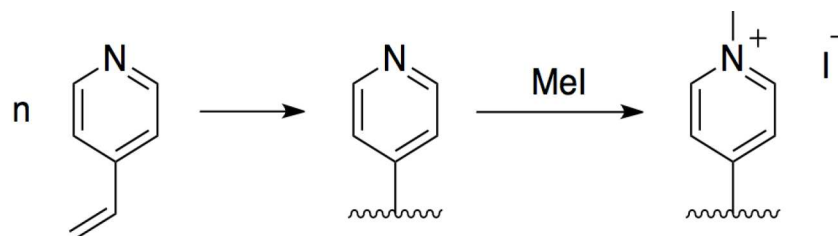


**Abb. 4.57 TGA-Messkurven der konsekutiven Polymerisation im Vergleich zu nativen Partikeln**

Da bei den durchgeführten Experimenten nur eine geringe Polymerpfropfung auf den Partikeln nachgewiesen werden konnte, ist die Verwendung dieser Polymerisationsmethode für das vorliegende System als nur bedingt geeignet anzusehen. Um einen Einfluss der Monomerwahl auf die Polymerisation auszuschließen wurden die Experimente mit neutralem 4-Vinylpyridin wiederholt.

#### 4.6.4 Redox-Polymerisation von 4-Vinylpyridin

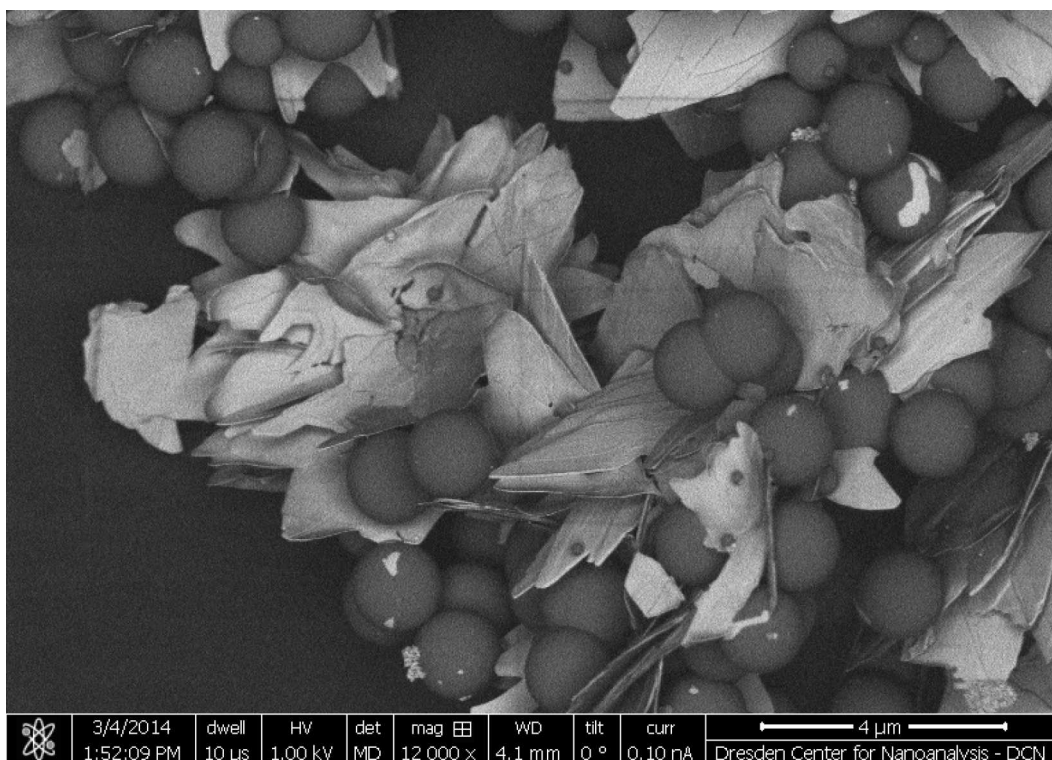
Neben METAC, AETAC und AATAC wurde auch versucht 4-Vinylpyridin (4VP) auf die Partikeloberfläche zu pfpfen. Bei 4VP handelt es sich um ein ungeladenes Monomer, welches anschließend in einer polymeranalogen Reaktion mit Methyljodid (MeI) quartärnisiert werden kann, um die benötigten kationischen Ladungen in die Polymerbürste einzubringen.<sup>[189,190]</sup>



**Abb. 4.58 Polymerisation und Quarternisierung von 4-Vinylpyridin**

Die Partikel wurden nach dem oben beschriebenen Verfahren polymerisiert und anschließend mittels TGA-Messungen untersucht. Dabei konnten in der TGA vielversprechende Massenverluste von bis zu 20 % nachgewiesen werden. Bei der Betrachtung der Proben unter dem Elektronenmikroskop zeigte sich jedoch, dass die

Polymerisation nicht auf der Partikeloberfläche, sondern vorwiegend in Lösung stattfand und sich die hohen Abbauraten auf freies Polymer beziehen.



**Abb. 4.59 REM-Aufnahme von MONOSpher-Partikeln mit P4VP-Flakes**

Gestartet wird die Lösungspolymerisation vermutlich durch die Reaktion des Cers mit dem Stickstoff des Pyridinrings. In einem weiteren Experiment mit Acrylamid (AAM) als Monomer jedoch ohne Zugabe eines weiteren Initiators, kam es ebenfalls zu einer raschen Polymerbildung durch Autoinitiation.<sup>[57]</sup>

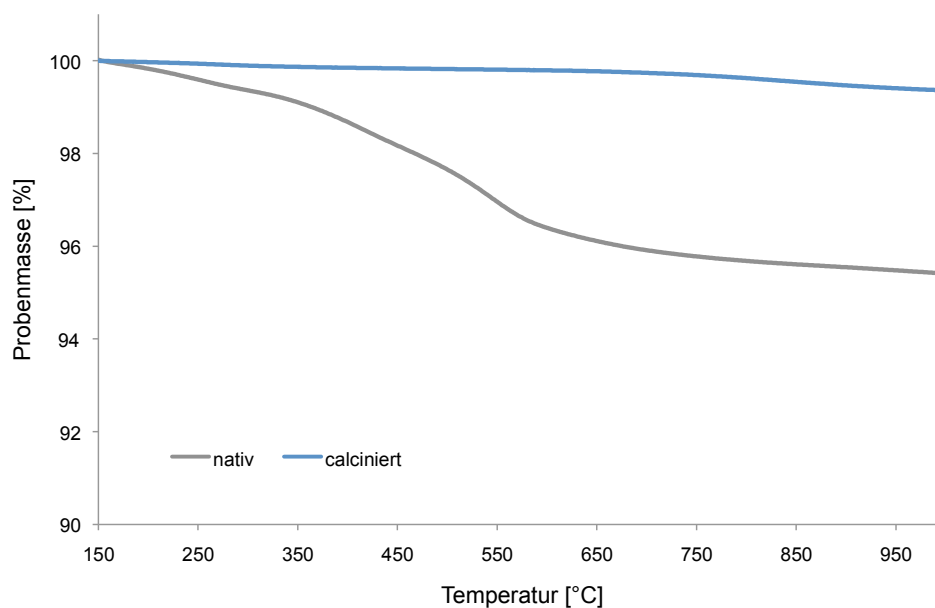
Durch die geringe Oberflächenspezifität der Polymerisation und der sehr geringen Pflanzungsrate für die kationischen Monomere ist das Polymerisationsverfahren zum gewünschten Einsatz nur bedingt geeignet.

#### 4.6.5 ATRP-Funktionalisierung der Mikropartikel

Wie in Kapitel 2.2.4 erwähnt, bietet die oberflächeninitiierte kontrolliert radikalische Polymerisation eine weitere Möglichkeit zur Synthese von gepfropften Polymerbürsten. Um diese auf den Mikropartikeln zu ermöglichen, wurden aminfunktionalisierte Partikel durch die Kopplung mit  $\alpha$ -Bromisobuttersäurebromid (BIBB) mit einer ATRP-Initiatorgruppe versehen.<sup>[191]</sup> Das Reaktionsschema ist in Abb. 4.61 b dargestellt.

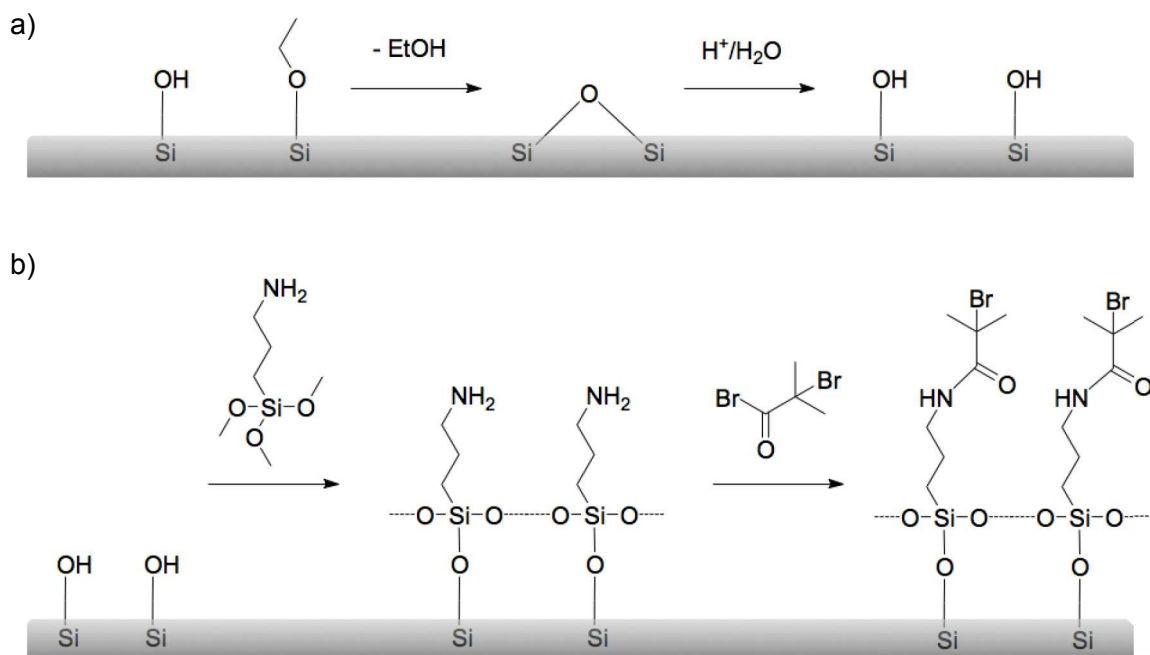
Um den Einfluss des Restgehalts der Ethoxygruppen in den Mikropartikeln auf das Polymerisationsergebnis zu untersuchen, wurden eigene Funktionalisierungsversuche an calcinierten Mikropartikeln durchgeführt.

Als Ausgangsmaterial dienten hierfür MONOSpher-Diol-Partikel der Fa. Bischoff (Leonberg, Deutschland), die in einem ersten Schritt bei 550 °C für 20 Stunden gesintert wurden. Die anschließende TGA-Messung zeigt, dass durch das Sintern etwa 4 % der Probenmasse verloren gingen. In Abb. 4.60 sind die Daten der calcinierten Probe im Vergleich zu nativen Partikel gezeigt. Nach dem Calciniierungsschritt zeigen die Partikel keinen nennenswerten Abbau mehr, da alle thermisch instabilen Gruppen bereits ausgetrieben wurden.



**Abb. 4.60 TGA-Messungen von nativen Partikeln vor und nach der Calciniierung**

Die Daten zeigen, dass durch die Wärmebehandlung alle verbliebenen Ethoxygruppen im Grundmaterial und auf der Oberfläche entfernt werden konnten. Während des Sintervorgangs werden aber auch Silanol-Gruppen abgebaut, die für eine spätere Silanisierung benötigt werden. Daher muss vor der Funktionalisierung eine Reaktivierung der Oberfläche erfolgen. In saurer Lösung werden die Silanolgruppen auf der Oberfläche wiederhergestellt und die Funktionalisierung kann anschließend durchgeführt werden. Wie auch bei planaren Oberflächen, eignen sich hierfür Alkoxysilane. Durch den Einsatz von APTMS werden Aminfunktionen auf die Partikeloberfläche aufgebracht, welche sich anschließend durch die Reaktion mit BIBB in einen oberflächengebundenen ATRP-Initiator umwandeln lassen. Der gesamte Prozess ist schematisch in Abb. 4.61 dargestellt.



**Abb. 4.61 Schematische Darstellung der Partikelfunktionalisierung. a) Durch Sintern werden Ethoxygruppen ausgetrieben und anschließend Silanolgruppen durch Säureeinwirkung auf der Oberfläche reaktiviert. b) APTMS reagiert mit den Silanolgruppen auf der Oberfläche und wird dann mit BIBB zu einem oberflächengebundenen ATRP-Initiator umgewandelt.**

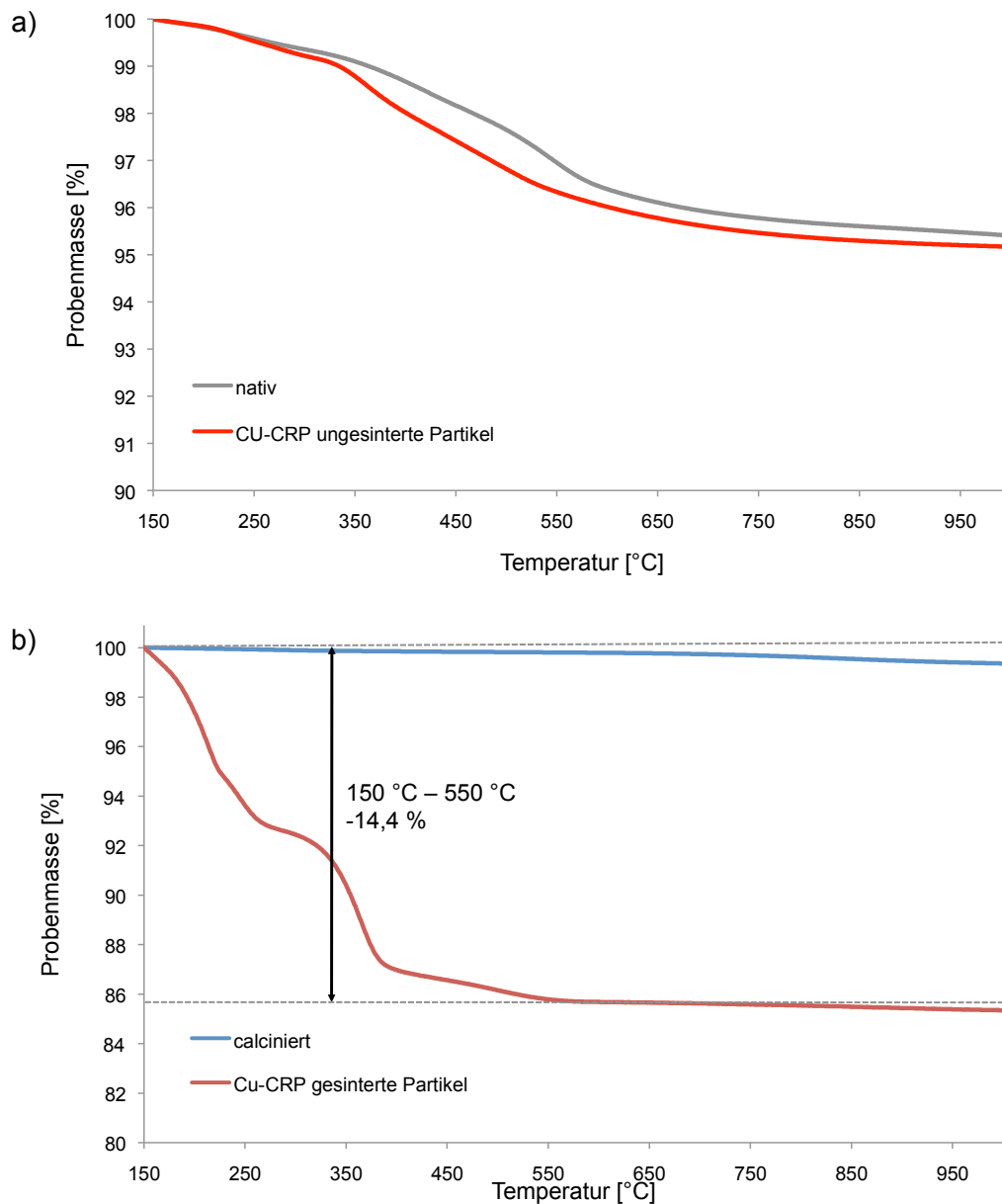
#### 4.6.6 Si-CuCRP auf Partikeln

Die beiden mit ATRP-Initiatoren besetzten Partikelproben wurden nun jeweils für 1,5 h nach dem SI-CuCRP Verfahren<sup>[54]</sup> (siehe Kapitel 4.5.5.2) mit METAC polymerisiert. Das für die Reaktion benötigte Kupfer wurde dabei durch einen, um ein Magnetrührstäbchen gewickelten, Kupferdraht in die Lösung gegeben.<sup>[192]</sup> Nach den Spülschritten wurden die Proben gefriergetrocknet und mittels TGA untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.62 dargestellt. Die Auswertung der TGA-Messung in Abb. 4.62 a zeigt, dass bei den ungesinterten Partikeln auch mit diesem Verfahren kein nennenswerter Polymeranteil auf die Partikel gepropft werden konnte. Die Messkurve liegt sehr nahe an der Kurve der nativen Partikel, so dass der Massenverlust rein auf die vorhandenen Ethoxygruppen im Grundmaterial zurückzuführen ist.

Die Auswertung der TGA-Messung in Abb. 4.62 b zeigt jedoch einen deutlichen Massenverlust von ca. 14,4 % der polymerisierten Partikel im Vergleich zu den calcinierten Mikropartikeln. Dies belegt eine erfolgreiche Polymerisation.

Dadurch wurde gezeigt, dass die Funktionalisierung einen großen Einfluss auf das Gelingen der Pfropfungsreaktion hat. Da es durch keine der beschriebenen Methoden gelungen ist, die hervorragenden Ergebnisse von den planaren Substraten auf die erhaltenen, ungesinterten Partikel zu übertragen, muss von einem systematischen Fehler ausgegangen

werden. Durch die hohe Anzahl an verbliebenen Ethoxygruppen aus dem Herstellungsprozess konnten die Partikel nicht ausreichend funktionalisiert werden. Erst nach dem Sintern und der anschließenden Reaktivierung der Silanolgruppen auf der Oberfläche war es möglich eine ausreichende Anzahl an Funktionen auf die Oberfläche zu binden und eine erfolgreiche Polymerisation auf den Partikeln durchzuführen.



**Abb. 4.62 TGA-Messkurve der Proben nach der Si-CuCRP a) ungesinterten Partikel im Vergleich zu nativen Partikeln und b) gesinterte Proben im Vergleich zu calcinierten Partikeln**

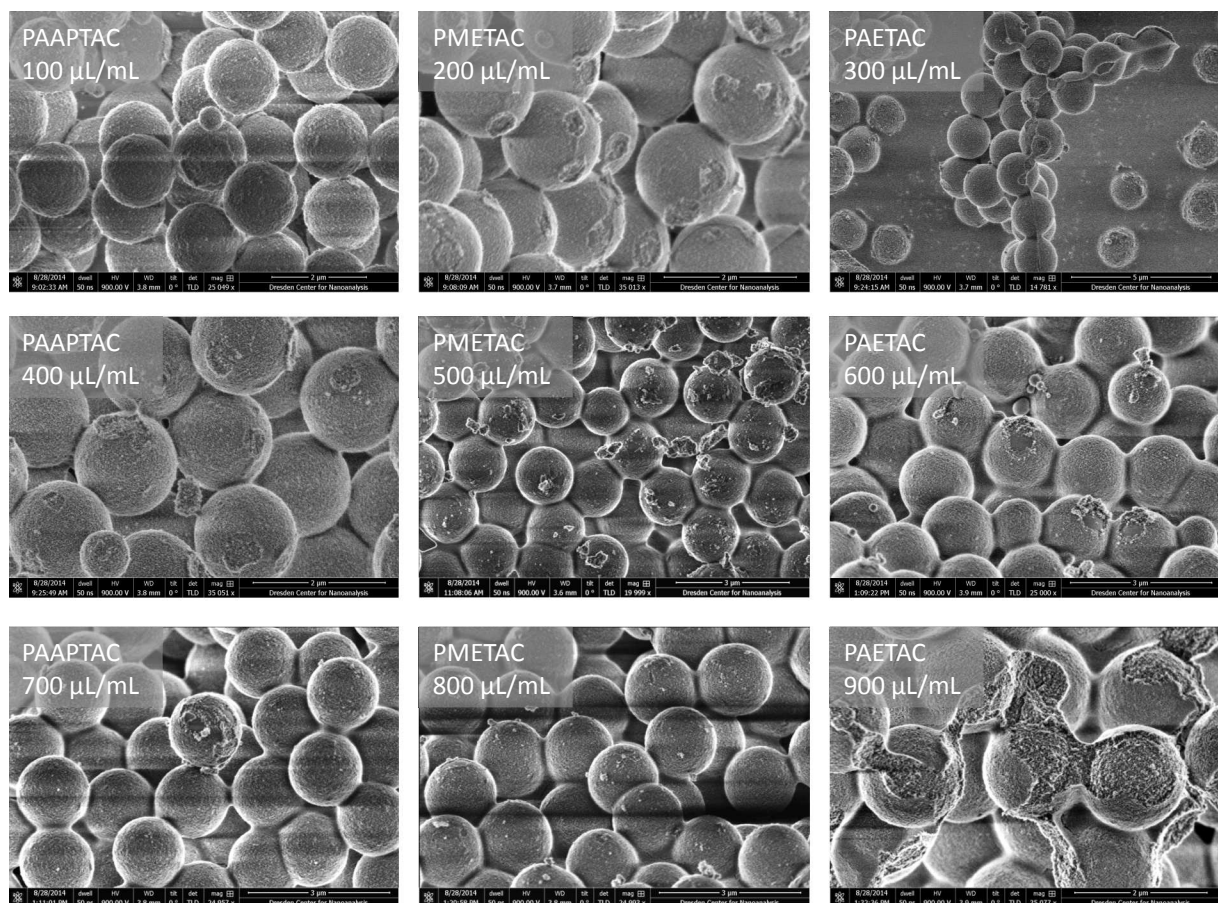
#### 4.6.7 Nanopartikeleinlagerung

Obwohl nur geringe Polymerschichtdicken auf den Mikropartikeln realisiert werden konnten, wurden dennoch Versuche zur Einlagerung der LUDOX®-Partikel durchgeführt. Dafür gelten

bei dem Partikelsystem die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie bei den zweidimensionalen Substraten. Allerdings gestaltet sich die Aufarbeitung schwieriger. Die flachen Substrate können einfach aus der Suspension genommen und der Überschuss abgespült werden. Die Aufreinigung der Partikel erfolgt dagegen durch mehrmaliges Abzentrifugieren und Redispersieren sowie anschließendem Lyophilisieren. Somit ist auch das Problem der Nanopartikelagglomeration hier besonders zu beachten.

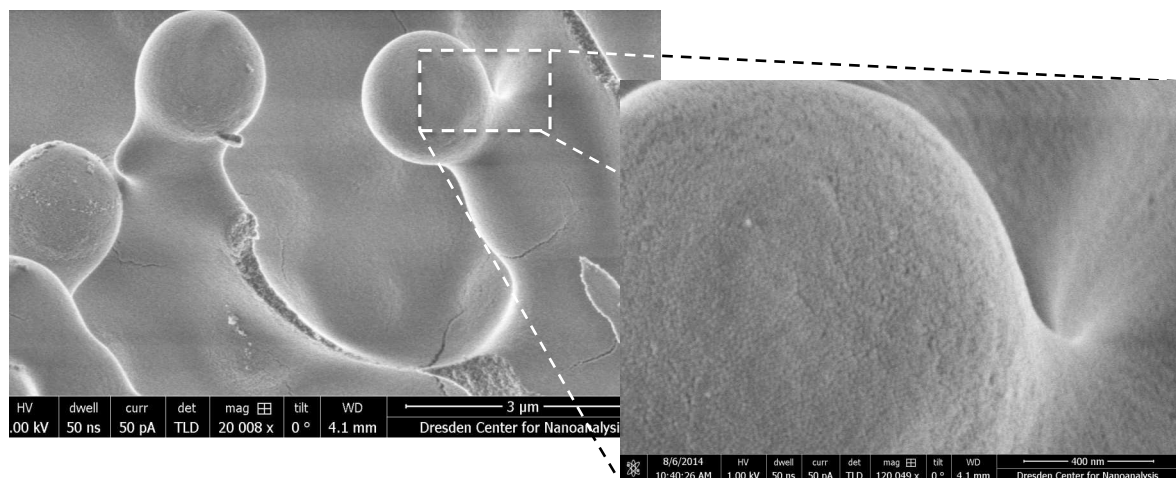
Für die Einlagerungsversuche wurden durch Redox-Polymerisation beschichtete Partikel verwendet, die nach dem in Kapitel 4.6.3.2 vorgestellten Verfahren synthetisiert wurden. Die Partikel trugen unterschiedliche Polymerbürsten aus PMETAC, PAETAC oder PAAPTAC. Die zugehörige TGA Messungen sind in Abb. 4.56 dargestellt.

Von jeder Partikelcharge wurden drei Proben von 50 mg genommen, in 1 mL destilliertem Wasser dispergiert und durch Rühren in Schwebelage gehalten. Den Proben wurden dann unterschiedliche Volumen der LUDOX®-Suspension zugesetzt. Nach einer Stunde wurden die Partikel abzentrifugiert und gefriergetrocknet. Zur Beurteilung der gebildeten Strukturen wurde REM-Aufnahmen der Proben angefertigt.



**Abb. 4.63** REM-Aufnahmen der Proben nach den Einlagerungsversuchen. Die Partikel tragen verschiedene Polymerbürsten und wurden mit unterschiedlichen Anteilen von LUDOX®-Partikeln beaufschlagt.

In Abb. 4.63 sind die REM-Aufnahmen der Proben in aufsteigender Reihenfolge von oben links bis unten rechts gezeigt. Bereits im zweiten Bild der ersten Zeile ist zu erkennen, dass sich an den Berührungspunkten der partikel Defektstellen ausbilden. Dies kann unterschiedliche Gründe haben. Zum einen kann dieser Effekt bereits während der Einlagerung auftreten. Wie durch Simulationsrechnungen gezeigt,<sup>[185]</sup> streben die Partikel während der Einlagerung nach dem Polymerregime mit der größten Dichte, um eine möglichst vollständige Neutralisation der Oberflächenladung zu erreichen. Während es bei planaren Substraten lediglich einen Dichtegradienten normal zur Oberfläche gibt, treten hier durch den Einfluss der benachbarten Partikel komplexere Strukturen auf. Die Polymerbürsten zweier Partikel können überlappen und bilden dadurch eine erhöhte Ladungsdichte aus.<sup>[193]</sup> Diese zieht Nanopartikel an, welche sich bevorzugt in diesen Bereichen absetzen, wodurch beim Separieren der Partikel kreisförmige Nanopartikelansammlungen zurückbleiben. Bei einer weiteren Erhöhung des Nanopartikelanteils bildet sich sogar eine geschlossene Schicht in der Ebene der Kontaktpunkte aus, so dass die Primärpartikel zusammenhaften. Wie in Abb. 4.64 gezeigt, schließen die Nanopartikel die MONOSpher-Partikel im Extremfall gänzlich ein. In der gezeigten Vergrößerung des Ausschnitts von Abb. 4.64 sind deutlich die einzelnen Nanopartikel zu erkennen.



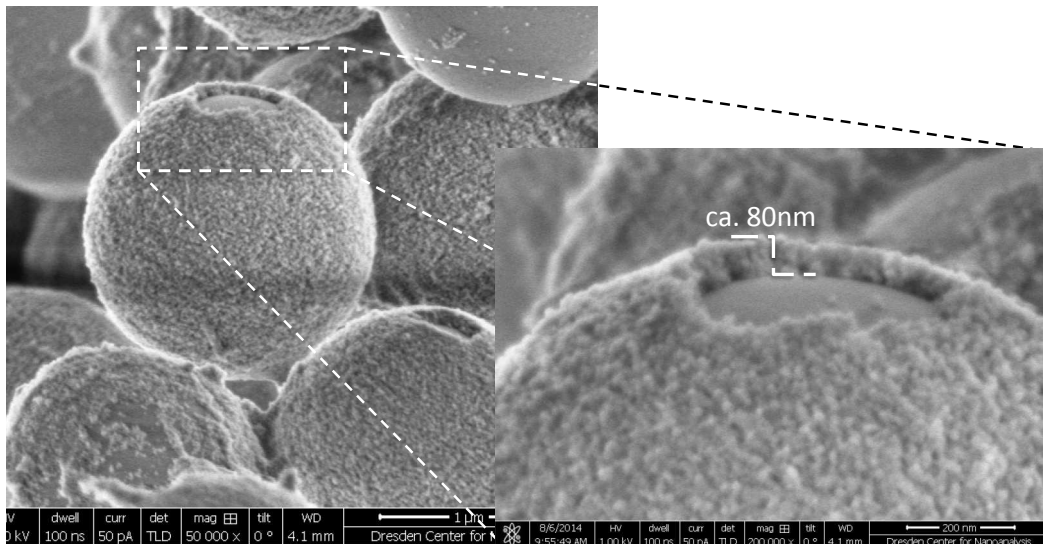
**Abb. 4.64 REM-Aufnahme von verkrusteten Nanopartikeln**

Dies zeigt, dass das Verhalten nicht nur auf die Anziehung durch die kationischen Bürsten zurückzuführen ist. Um die Nanopartikel stabil in der Suspension zu halten ist, werden diese in einer wässrigen NaOH-Lösung bei pH = 9,7 gelagert. Das Vermischen mit der Primärpartikelsuspension führt nun zu einer Änderung des pH-Werts und erhöht damit die Agglomerationsneigung der Partikel. Bei der Zugabe eines Überschusses an Nanopartikeln führt dies zur Ausbildung eines weitreichenden Nanopartikelagglomerats.

Die vielversprechendsten Ergebnisse wurden für die in Kapitel 4.6.3.1 beschriebenen Proben erhalten. Hierfür wurden PAETAC-Bürsten durch das RedOx-Polymerisationsverfahren auf

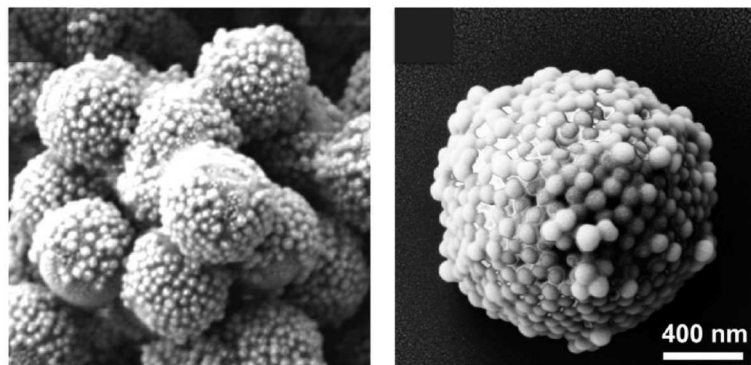


aminfunktionalisierten Partikeln synthetisiert. Nach einer Reaktionszeit von 30 min wurde ein Polymeranteil von ca. 3,2 % mittels TGA nachgewiesen. Von diesen Partikeln wurden 50 mg in 1 mL destilliertem Wasser dispergiert und 300  $\mu$ L LUDOX® Nanopartikelsuspension zugegeben. Nach einer Stunde wurden die Partikel abzentrifugiert und gefriergetrocknet. Abb. 4.65 zeigt REM-Aufnahmen der Probe.



**Abb. 4.65 REM-Aufnahme von Nanopartikeltragenden MONOSpher-Partikeln**

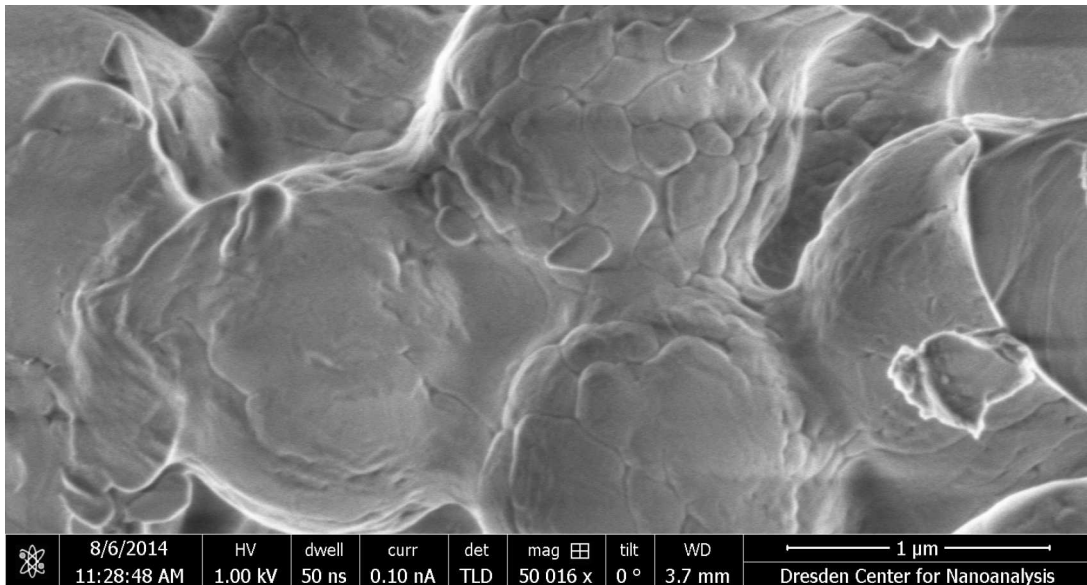
Auf den REM-Aufnahmen ist eine mehrlagige Kompositschicht mit einer Höhe von ca. 80 nm zu sehen. Dies zeigt, dass die hier vorgestellte Methode in der Lage ist, mehrlagige Partikelhüllen in nur einem Schritt zu erzeugen, was einen großen Vorteil gegenüber heute gebräuchlichen *layer-by-layer*-Methoden<sup>[143]</sup> darstellt. Auf die Schichtdicke der Hülle kann über die Polymerisationsparameter Einfluss genommen werden. Zum Vergleich sind in Abb. 4.66 sogenannte *raspberry-like particles* der Gruppe Ionov<sup>[191]</sup> gezeigt. Bei diesen werden funktionalisierte Partikel an polymerbürstenträgende Primärteilchen angebunden. Durch die komplette Belegung der Oberfläche bekommen die Partikel eine Gestalt die an Himbeeren erinnert.



**Abb. 4.66 „raspberry-like particles“ modifiziert aus Puretskiy et al.<sup>[191]</sup>**

#### 4.6.8 Calcinierung

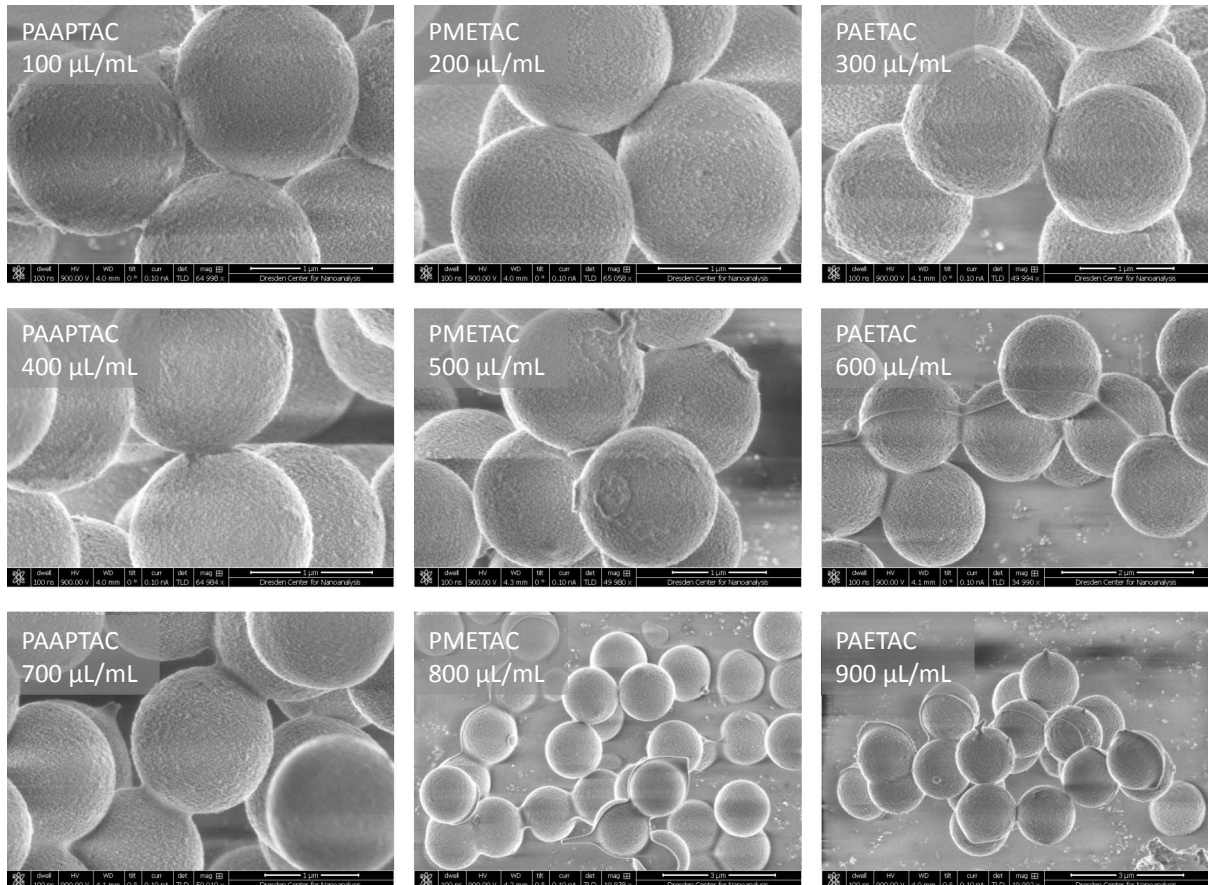
Wie in Kapitel 4.5.4 beschrieben, lassen sich die organischen Anteile durch eine thermische Behandlung aus der Kompositschicht entfernen, so dass eine poröse anorganische Mantelschicht entsteht. Werden hierfür aber zu harsche Bedingungen gewählt, kann die Probe zerstört werden. In Abb. 4.67 ist eine REM-Aufnahme einer nanopartikeltragenden Probe gezeigt, die einer TGA-Messung bis 1000 °C unterzogen wurde.



**Abb. 4.67 REM-Aufnahme von Nanopartikeln nach intensiver Wärmebehandlung**

Die Aufnahme zeigt, dass die Nanopartikel zu einer geschlossenen Schicht verschmolzen sind. Eventuell hat sich mit dem restlichen Kohlenstoff auch Siliziumcarbid gebildet. Insgesamt sind die Temperaturen aber zu hoch, um eine poröse Schicht zu erreichen.

Um dies zu vermeiden wurden die weiteren Experimente in einem Muffelofen in Umgebungsatmosphäre durchgeführt. Es wurde eine Heizrate von 5 K/min eingestellt und bis auf 550 °C geheizt. Nachdem der Ofen für 5 h auf dieser Temperatur gehalten wurde, wurde er abgeschaltet und kühlte auf RT ab. Die Abb. 4.68 zeigt die Proben nach der Calcinierung in gleicher Sortierung wie Abb. 4.63. Es zeigt sich, dass die Partikel aus diesen Experimenten unbeschädigt und die Nanopartikel deutlich auf der Oberfläche zu erkennen sind.



**Abb. 4.68 REM-Aufnahmen von nanopartikeltragenden Proben nach der Calcinierung. Die Partikel trugen verschiedene Polymerbürsten und wurden mit unterschiedlichen Anteilen von LUDOX®-Partikeln beaufschlagt.**

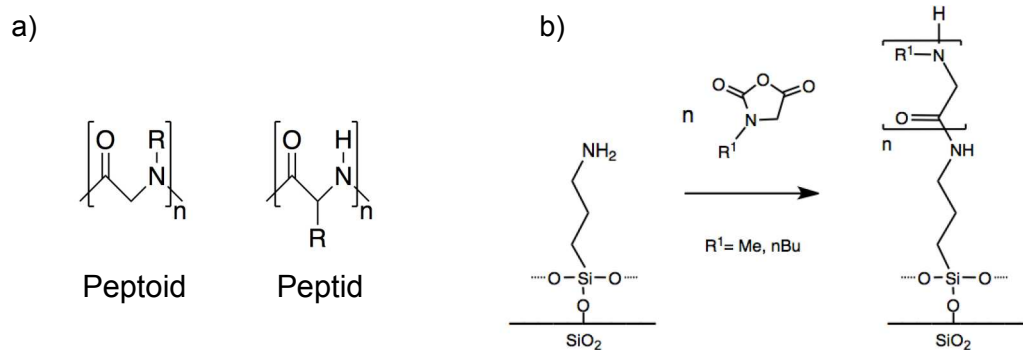
Unter Betrachtung aller Ergebnisse aus Kapitel 4.5 *Kompositschichten* und Kapitel 4.6 *core-shell*-Partikel lässt sich ableiten, dass die vorgestellte Methode geeignet ist um Mikropartikel mit einer porösen Hülle herzustellen. Es konnte gezeigt werden, dass die Einlagerung von Nanopartikeln in kationische Polymerbürsten stattfindet und aus diesen Kompositen durch Calcinierung eine poröse Schicht entsteht.

Bis zu einer industriellen Anwendung sind allerdings noch weitere Optimierungsschritte notwendig. Die verwendeten Primärpartikel müssen hinsichtlich ihrer Eignung und dem Grad der Funktionalisierung evaluiert und auf die vorliegenden Anforderungen angepasst werden. Desweiteren muss die Polymerisationsmethode für ein gewünschtes Polymersystem optimiert und die Einlagerungsbedingungen validiert werden. Dann können durch die vorgestellte Methode *core-shell*-Partikel mit definierten Porositäten durch eine einfache Synthese im großen Maßstab hergestellt werden.



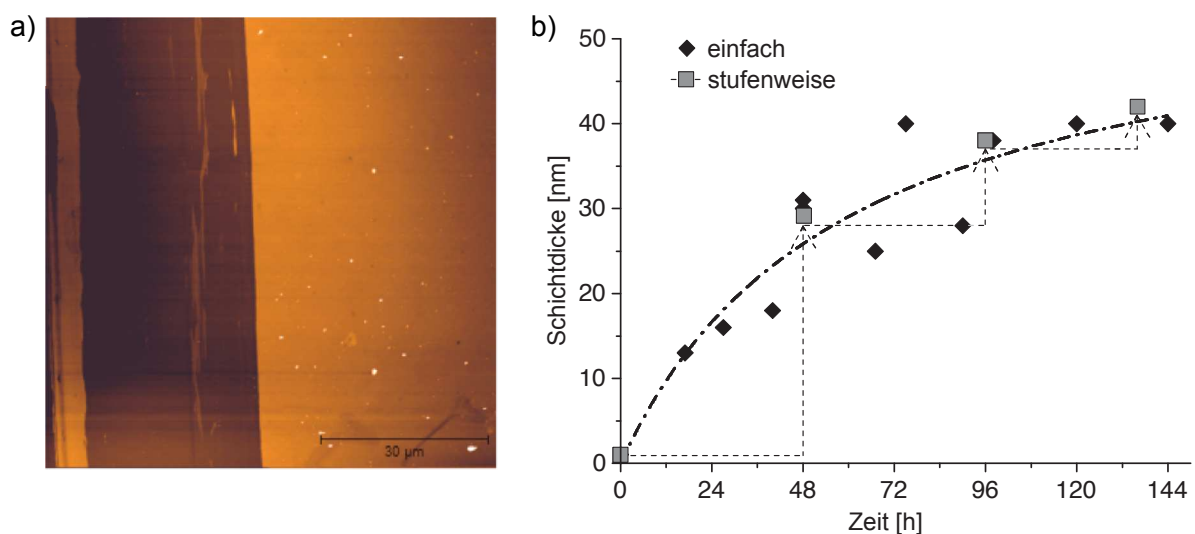
## 5 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, funktionelle Beschichtungen fester Substrate aus Polymerbürsten herzustellen und zu charakterisieren. Durch die Pfropfung von Polypeptoidbürsten sollte die Bioadsorption auf verschiedenen Oberflächen reguliert werden. Dies gelang durch die Entwicklung einer neuen Polymerisationsmethode, der oberflächeninitiierten Ringöffnungspolymerisation von N-substituierten N-Carboxyanhydriden. Das Reaktionsschema ist in Abb. 5.1 dargestellt.



**Abb. 5.1 a) Strukturformel von Polypeptoiden und Polypeptiden b) Reaktionsschema der oberflächeninitiierten Ringöffnungspolymerisation**

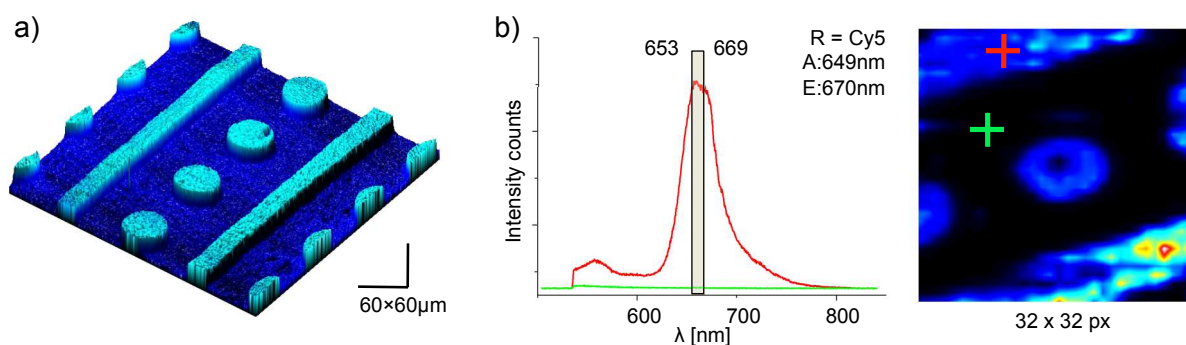
In Abb. 5.2 sind AFM- und Ellipsometriedaten der Experimente dargestellt. Es konnte gezeigt werden, dass sich mit dieser Methode dicht gepackte Schichten aus Polypeptoidbürsten mit Schichtdicken bis zu 40 nm in einem einstufigen Polymerisationsprozess synthetisieren lassen. Dies bedeutet eine Verzehnfachung der bisher in der Literatur veröffentlichten Schichtdicken.<sup>[96,97]</sup>



**Abb. 5.2 a) Charakteristischer AFM-Scan einer Polypeptoid-Schicht b) Entwicklung der Schichtdicke über die Polymerisationszeit**

Der lebende Charakter der Polymerisation konnte durch eine konsekutive Polymerisation gezeigt werden und ermöglichte die Synthese von heterogenen Blockcopolymerbürsten, die ein exzellentes *screening* der Oberfläche zeigen. Die Übertragung der Polymerisationsmethode von oxidierten Siliziumwafern auf Goldoberflächen erweiterte das potenzielle Anwendungsgebiet und ermöglichte den Einsatz von Strukturierungsmethoden zur Synthese von definierten Polymerstrukturen auf den Oberflächen. Abb. 5.3 a zeigt einen AFM-Scan von strukturierten Polysarkosinbürsten die mittels Mikro-Kontaktdruckern hergestellt wurden.

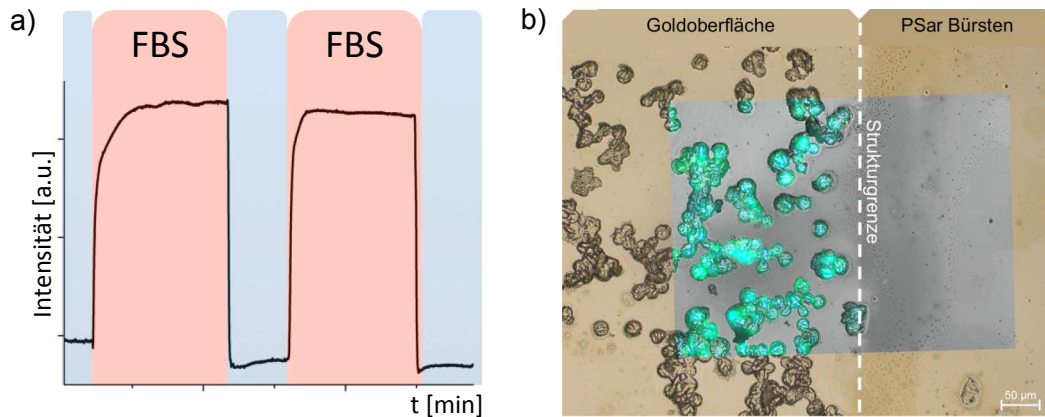
Die Möglichkeit zur Endfunktionalisierung der Polymerbürsten wurde am Beispiel eines Fluoreszenzfarbstoffs belegt. Die strukturtreue Aufnahme des Farbstoffs konnte sowohl unter dem Fluoreszenzmikroskop also auch durch Fluoreszenz-Mikroskopie-Mapping mit Hilfe eines Ramanspektrometers nachgewiesen werden. In Abb. 5.3 b sind die aufgenommenen Spektren dargestellt. Sie stimmen mit den Emissionsspektren des Farbstoffs überein und die Intensitätsverteilung bildet die gestempelten Strukturen ab.



**Abb. 5.3 a) AFM-Scan strukturierter Bürsten b) Intensitätsverteilung auf einer funktionalisierten Probe mit den zugehörigen Spektren**

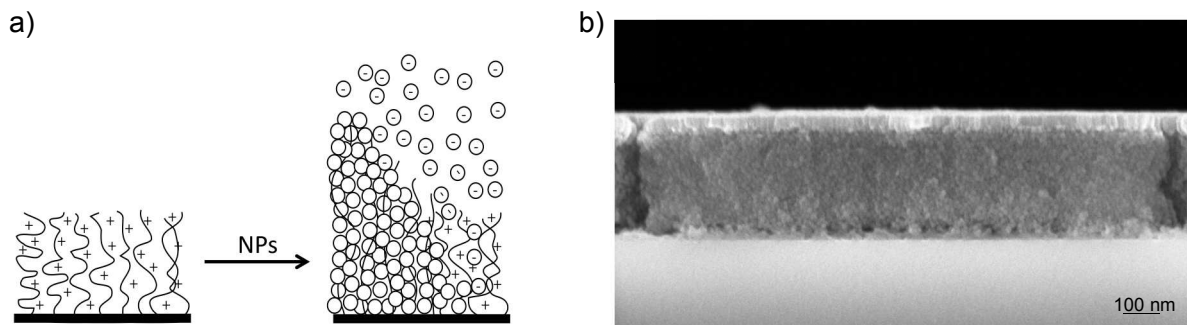
Das Potential der Schichten zur Vermeidung von Proteinadsorption als wirksames Mittel gegen Biofouling wurde durch Adsorptionstests von Kälberserum mittels SPR untersucht. Aus den in Abb. 5.4 a gezeigten Reflexionskurven ist zu sehen, dass die Proteine durch einfaches Spülen von der Oberfläche entfernt werden konnten.

Die wirksame Unterbindung von Zelladhäsion durch Polysarkosinschichten wurde sowohl an homogenen als auch an strukturierten Proben durch Besiedelungsversuche mit hMSC- und MCF-7-Zellen nachgewiesen. Die Daten aller durchgeführten Experimente zeigen, dass die mit Polysarkosinbürsten beschichteten Oberflächen die geringste Besiedelung an Zellen aufweisen. Wie in Abb. 5.4 b zu sehen, findet die Besiedelung bei strukturierten Proben nur auf den unbeschichteten Bereichen statt. Es konnte also gezeigt werden, dass Oberflächen durch die Beschichtung mit Polysarkosinbürsten wirksam vor Biofouling geschützt werden können.



**Abb. 5.4 a) SPR-Daten der Proteinadsorptionsmessung b) Mikroskopieaufnahmen der Zelladhäsionsexperimente auf einer strukturierten Probe**

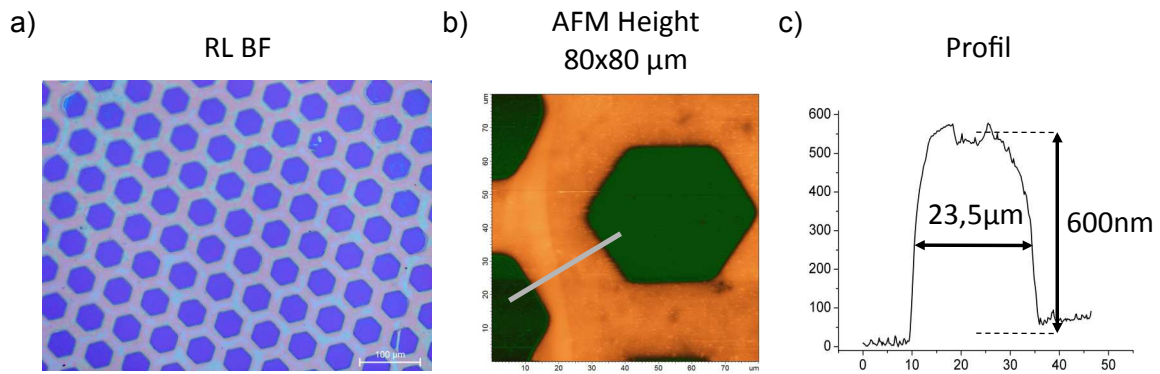
In einem weiteren Kapitel dieser Arbeit konnten Kompositschichten durch die Einlagerung von Silika-Nanopartikeln in gepfropfte Polymerbürsten hergestellt werden. Hierfür wurden mehrere Polymerisationsmethoden für kationische Polymerbürsten auf planaren Substraten und auf Partikelsystemen untersucht. Zur Einlagerung wurden negativ geladene Nanopartikel verwendet und die Einlagerungsparameter untersucht. Durch die Synthese von PMETAC-Bürsten und die Einlagerung von kommerziell erhältlichen LUDOX®-Nanopartikeln konnten Kompositschichten von mehreren Hundert Nanometern Dicke hergestellt werden. Abb. 5.5 zeigt die schematische Darstellung des Einlagerungsvorgangs und die REM-Aufnahme des Querschnitts einer Kompositschicht.



**Abb. 5.5 a) Schematische Darstellung der Partikeleinlagerung b) REM-Aufnahme einer Kompositschicht**

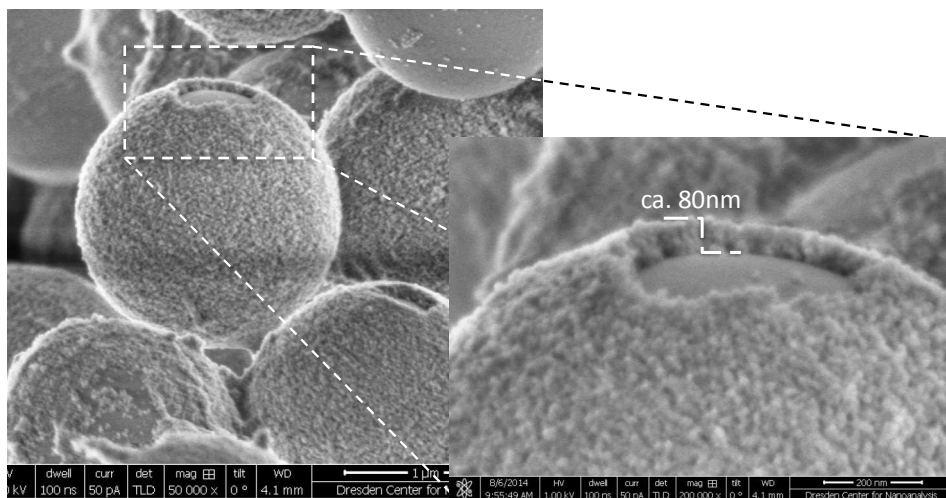
Der Einsatz von Strukturierungstechniken führt auch hier zur Ausbildung von scharfen Kompositstrukturen. In Abb. 5.6 ist eine Mikroskopieaufnahme sowie die Daten einer AFM-Messung einer solchen Kompositstruktur dargestellt. Durch den anschließenden Einsatz eines Calcinierungsschritts konnten die organischen Anteile der Probe pyrolysiert und eine poröse Struktur auf der Oberfläche erhalten werden.





**Abb. 5.6 a) Mikroskopiebild und b) AFM-Scan einer strukturierten Kompositschicht  
c) Höhenprofil an der in b) markierten Linie**

Neben der Herstellung von porösen Schichten auf planaren Oberflächen eignet sich diese Technik auch zur Synthese von *core-shell*-Partikeln. Hierfür wurden kationische Polymerbürsten auf Primärpartikel mit 15 μm Durchmesser gepfropft. Durch die Einlagerung der LUDOX®-Nanopartikel in die Polymerschicht und anschließender Calcinierung konnten Partikel mit porösen Hüllschichten erhalten werden.



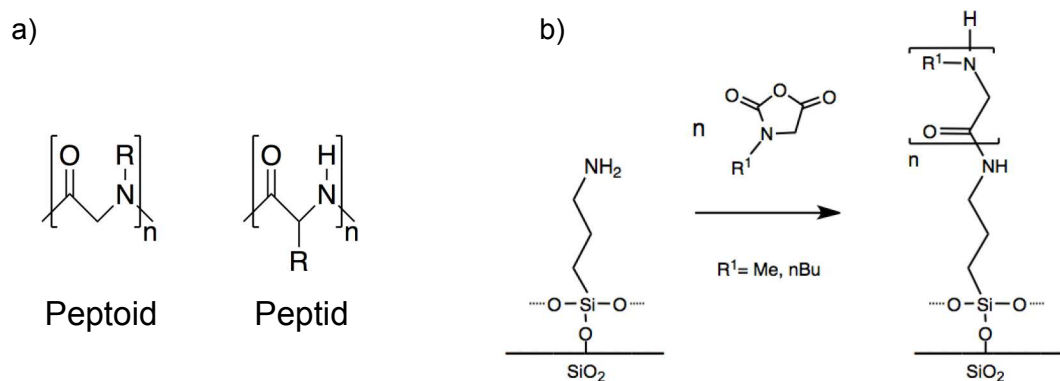
**Abb. 5.7 REM-Aufnahme von nanopartikeltragenden MONOSpher-Partikeln**

Diese Methode bietet Vorteile gegenüber den etablierten *layer-by-layer*-Verfahren<sup>[143]</sup> zur Herstellung von festen Phasen für die HPLC. Die Kontrolle der Kompositschichtdicke erfolgt direkt über die Kontrolle der Polymerschicht. Da hier mehrlagige Partikelschichten durch einen einzelnen Einlagerungsschritt erzielt werden können, entfällt bei der neuen Methode aufwändiges Spülen während der Zwischenschritte.



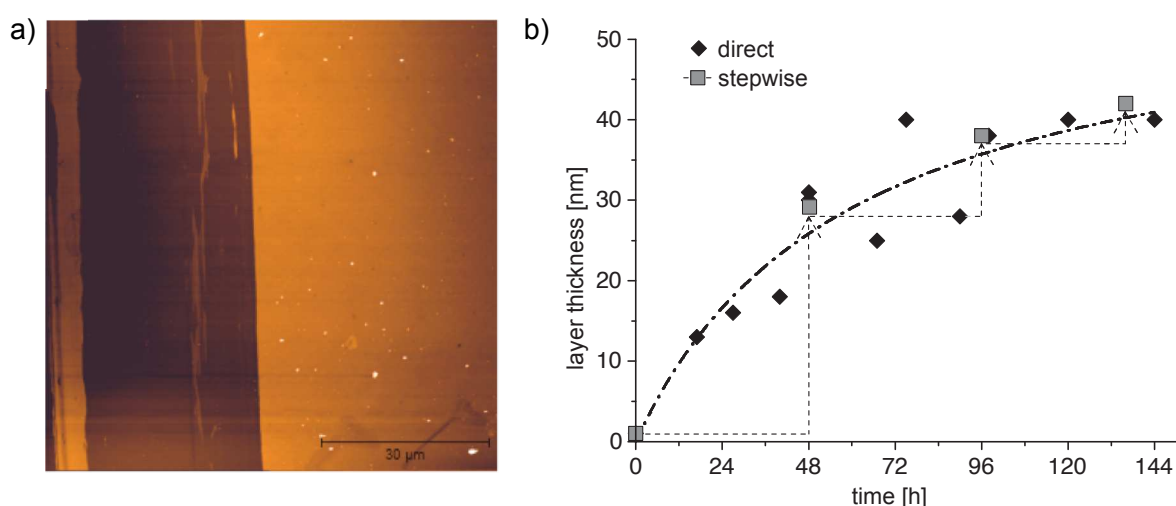
## 6 Summary

The aim of the present work was to manufacture and characterize functional coatings from polymer brushes on solid substrates. The bioadsorption on different surfaces should be controlled by the grafting of polypeptoid brushes. This was achieved by the development of a new polymerization method, the surface-initiated ring-opening polymerization of N-substituted N-carboxyanhydrides. The reaction scheme is presented in Fig. 6.1 b).



**Fig. 6.1 a) structure of polypeptoids and polypeptids b) scheme of surface-initiated ring-opening polymerization**

In Fig. 6.2 data from AFM and ellipsometric measurements are presented. They show, that it is possible to synthesize dense coatings from polypeptoid brushes with a layer thickness up to 40 nm in a single-stage polymerization process. This means a tenfold increase of formerly published film thickness.<sup>[96,97]</sup>

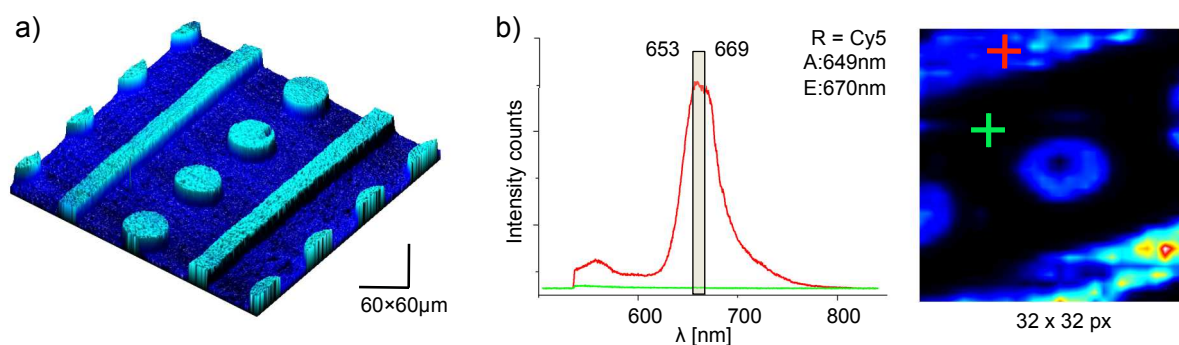


**Fig. 6.2 a) characteristic AFM scan of a polypeptoid layer b) height increase of the layer over time**

## Summary

The living character of the polymerization method could be shown by consecutive polymerization and allowed the synthesis of amphiphilic blockcopolymer brushes that showed excellent screening of the surface. The transfer of the polymerization method from oxidized silica to gold surfaces broadened the potential field of application and allowed the use of patterning methods for the synthesis of defined polymer structures on the surfaces. Fig. 6.3 a displays AFM data of patterned polysarcosine brushes that were synthesized by the micro contact printing method on gold.

The coupling of a fluorescent dye verified the end functionalization possibility of the brushes. The successful functionalization of the brushes could be proved by fluorescence microscopy and by fluorescent microscopy mapping with a Raman spectrometer. Fig. 6.3 b contains the detected spectra. They match the emission spectrum of the dye and the intensity map resembles the printed pattern.

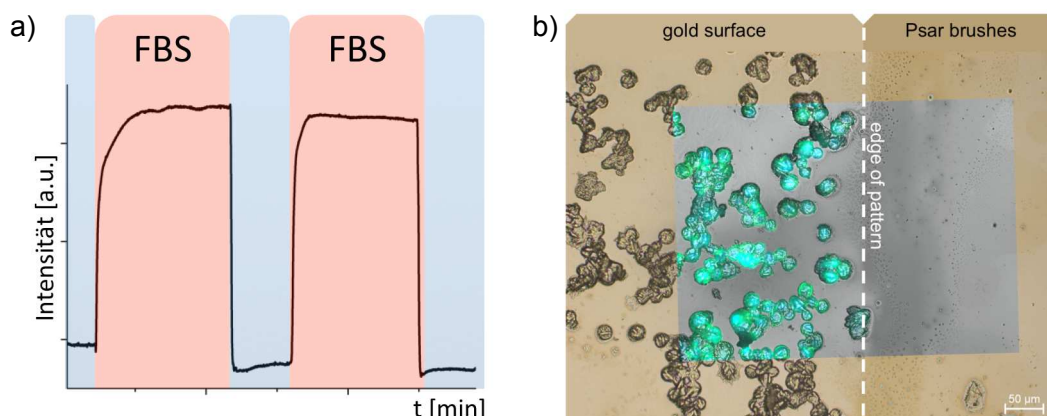


**Fig. 6.3 a) AFM scan of structured brushes b) intensity distribution map of a functionalized sample with the corresponding emission spectrum**

The anti biofouling potential of the layers to prevent protein adsorption was tested by SPR adsorption tests of fetal bovine serum. The reflection curve, presented in Fig. 6.4 a, indicates that all proteins could be removed from the surface by simple rinsing.

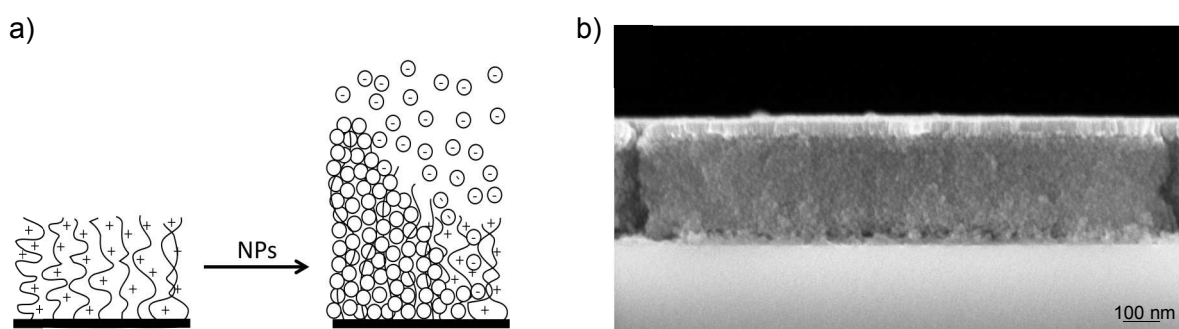
The efficient suppression of cell adhesion by polysarcosin layers was proofed for both homogeneous and patterned samples by cell culture experiments with hMSC and MCF-7 cells. The data from all experiments shows, that surfaces with polysarcosin brushes hold the least number of attached cells.

As shown in Fig. 6.4 b, cell attachment on patterned samples occurs only on uncoated areas. All this indicates that surfaces could be effectively protected from biofouling by coating them with Polysarcosine brushes.



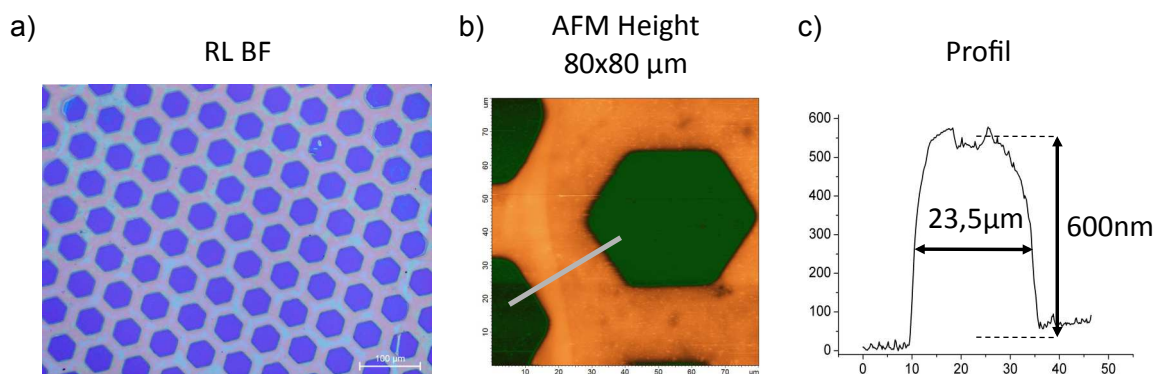
**Fig. 6.4 a) SPR data of protein adsorption experiment b) Microscope image of cell adhesion experiments on patterned sample**

In another chapter of this work, composites could be synthesized by the inclusion of nanoparticles in grafted polymer brushes. Therefore, various polymerization techniques for cationic brushes on planar substrates and particle systems were investigated. For inclusion, negatively charged nanoparticles were used and the inclusion parameters were investigated. By the synthesis of PMETAC-brushes on silica surfaces and the inclusion of commercially available LUDOX® nanoparticles, composite layers of several hundred nanometer height could be produced. Fig. 6.5 shows schematically the inclusion process and a SEM image of the cross section of a composite layer.



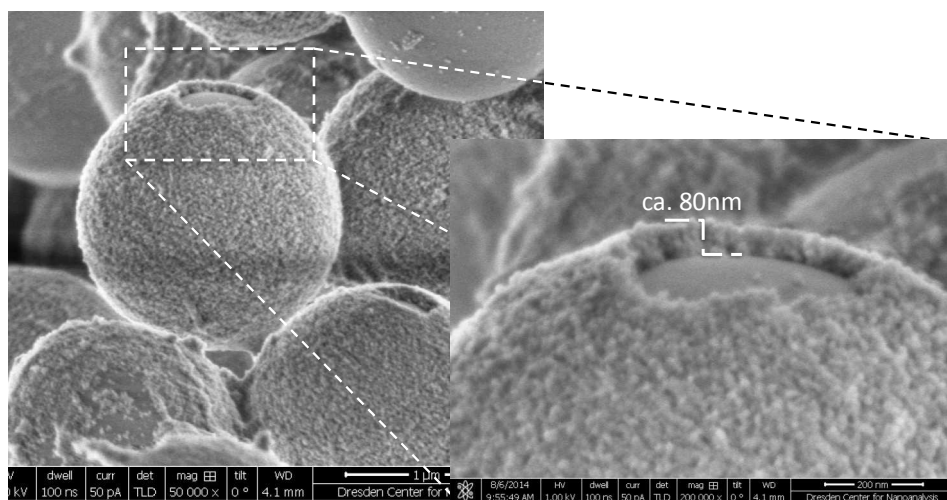
**Fig. 6.5 a) scheme of the nanoparticle inclusion process b) SEM image of composite layer cross section**

The application of patterning techniques on this system leads to sharp-edged composite patterns. Fig. 6.6 presents a microscope image as well as AFM data of a composite structure that was synthesized by UV-lithography. By employing a calcination step on the samples, the organic matter could be removed and a porous structure remained on the surface.



**Fig. 6.6 a) microscope image and b) AFM scan of a patterned composite structure c) height profile taken at the marked line in b)**

Besides the fabrication of porous layers on planar substrates, this technique was also found applicable for the synthesis of core-shell particles. Therefore, cationic brushes were grafted on primary particles with 15 μm diameter. By the inclusion of LUDOX® nanoparticles in the polymer layer and a subsequent calcination step, core-shell particles with a porous outer layer could be produced.



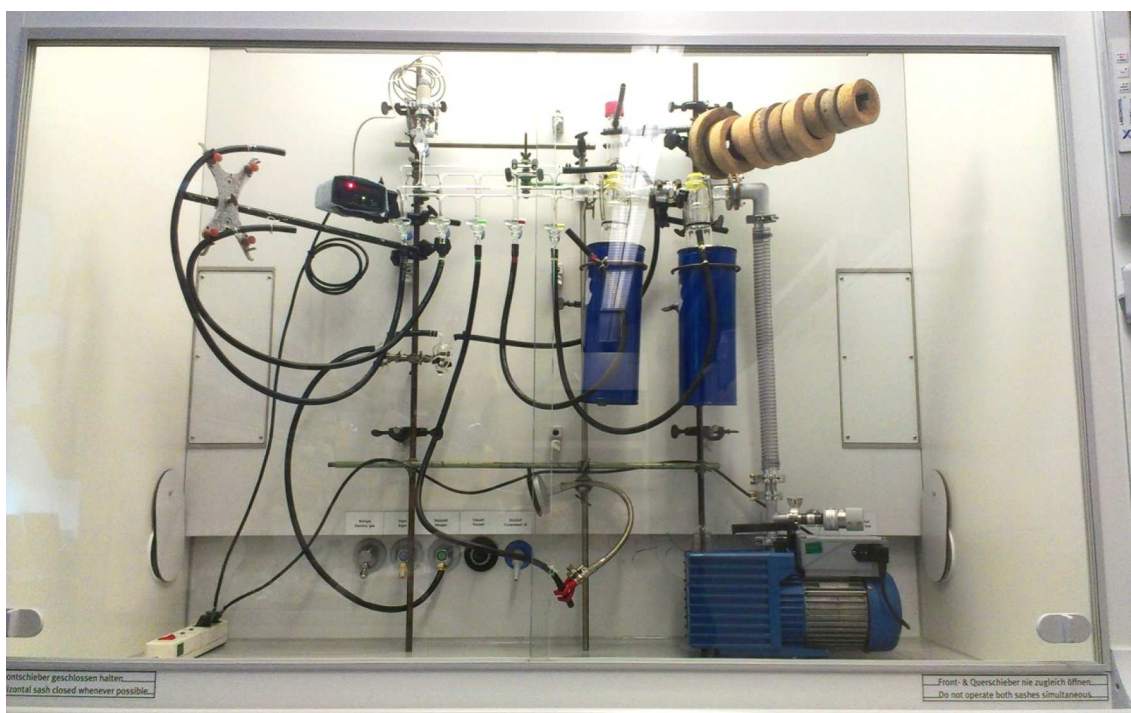
**Fig. 6.7 SEM image of a core-shell composite particle**

This method provides several advantages compared to the established layer-by-layer methods for the fabrication of stationary phases for HPLC.<sup>[143]</sup> The height of the porous layer can be directly controlled by the height of the polymer layer. Since this method creates a multilayer of particles in just one inclusion step, laborious rinsing between the single layer steps is omitted.



## 7 Experimenteller Teil

Um wasser- und sauerstoffempfindliche Reaktionen vor der Umgebungsatmosphäre zu schützen, wurden diese unter Schutzgas ausgeführt. Dafür stand die in Abb. 7.1 gezeigte Schlenkapparatur zur Verfügung. Diese verfügte über einen Argon- und einen Vakuumanschluss um die Proben wechselweise mit Argon oder Vakuum zu beaufschlagen. Die angeschlossene Drehschieberpumpe erreichte einen Druck von etwa  $2 \cdot 10^{-3}$  mbar. Die Lagerung und die Polymerisation des sehr hydrolyseempfindlichen N-Carboxyanhydrids erfolgte in einer Glovebox unter Stickstoffatmosphäre. Dort wurden auch stark hygroskopische Lösemittel wie Benzonitril (BN) und Triethylamin (TEA) gelagert.



**Abb. 7.1 Schlenkapparatur mit Drehschieberpumpe in einem Laborabzug**

Alle Laborglasgeräte wurden vor dem Gebrauch über Nacht in eine gesättigte Kaliumhydroxidlösung in Isopropanol (KOH-Bad) gelegt. Nach kräftigem spülen und einem Neutralisationschritt in stark verdünnter Salzsäure wurden die Glasgeräte mit entionisiertem Wasser nachgespült und im Trockenschrank getrocknet.

Das Spülen und Hantieren der Oberflächen erfolgte, so weit möglich, in einer Staubbefreibox um Kontaminationen zu vermeiden.

## 7.1 Geräte und Hilfsmittel

### 7.1.1 AFM, AFM/Raman-Spektroskop

Die beiden verwendeten Rasterkraftmikroskope stammen von der Fa. NTMDT (Moskau, Russland). Die AFM-Scans wurden mit einem Ntegra Aura AFM, das mit einem Universalmesskopf ausgestattet ist, aufgenommen. Dabei wurde ein  $100\text{ }\mu\text{m}^2$  Proben-scanner verwendet und im *semi-contact mode* gemessen. Ausgerüstet wurde der Messkopf mit *cantilevern* des Typs NSG03 mit einer Resonanzfrequenz zwischen 47 - 150 kHz und einer Federkonstante von 0,35 - 6,1 N/m.

Die Messungen in der Flüssigkeitszelle wurden im *contact mode* ausgeführt und dafür Cantilever des Typs CSG01 mit einer Resonanzfrequenz zwischen 4 - 17 kHz und einer Federkonstante von 0,003 - 0,13 N/m verwendet.

Üblicherweise wurden die Messungen mit einer Linienfrequenz von 0,7 Hz aufgenommen und dabei 256 x 256 oder 512 x 512 Messpunkte aufgenommen. Die Auswertung der Rohdaten erfolgte mit der NOVA Software.

Zur Bestimmung der Schichtdicke bei homogen beschichteten Proben wurde die Polymerschicht mit einer Kanüle angeritzt um eine scharfe Kante zu erhalten.

Die Fluoreszenz-Spektroskopie-Mapping Messungen wurden an einem Ntegra Spectra RAMAN/AFM aufgenommen. Dieses arbeitet in der *scanning by sample* Konfiguration und fokussiert einen Laserstrahl ( $\lambda = 532\text{ nm}$ ) auf die Probe. Das Spektrometer ist in der Lage sowohl die reflektierte Laserintensität durch einen Photomultiplier (PMT) zu messen als auch Raman-Spektren für jeden einzelnen Messpunkt aufzunehmen. Dabei wurde die maximale Laserintensität gewählt und an jedem Messpunkt drei Spektren mit einer jeweiligen Messdauer von 1 s akkumuliert.

Die Auswertung der Rohdaten erfolgte mit der NOVA Spectra Software.

### 7.1.2 Ellipsometer

Bei dem verwendeten Ellipsometer handelt es sich um ein SENTECH SE800. Dieses misst in einem Spektralbereich von 350 nm bis 850 nm und kann den Einfallswinkel von  $20^\circ$  bis  $85^\circ$  variieren.

Die Daten wurden in einem Schichtmodell angefitet, wobei Siliziumoxid und Polymerschicht durch ein Cauchy-Modell beschrieben werden. Die Parameter für Silizium- und Siliziumoxidschichten wurden aus der Auswertesoftware entnommen.

Für die Peptoidschichten wurden Parameter benutzt, die von der Gruppe um Messersmith bestimmt wurden.<sup>[96,97]</sup> Diese sind in Übereinstimmung zu den Werten von Proteinschichten<sup>[194]</sup> und wurden durch AFM-Messungen auf ihre Gültigkeit überprüft.

Für Goldsubstrate wurden die Schichtparameter vor jedem Experiment durch ein Tauc-Lorentz-Modell bestimmt. Dieses diente im Verlauf des Experiments als Bezugsdatensatz.

Die Messungen auf Siliziumoxid wurden mit einem Einfallswinkel von 60° durchgeführt. Für Goldoberflächen wurden 70° verwendet, da dies eine höhere Signalintensität mit sich brachte.

### 7.1.3 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Die REM Aufnahmen wurden am *Dresden Center for Nanoanalysis* (DCN) mit einem Helios NanoLab 660 der Fa. FEI (Hillsboro, USA) aufgenommen. Für die Aufnahmen der Probenquerschnitte wurden die Wafer mit einer 20 nm Chromschicht bedampft, dann gebrochen und mit Hilfe eines beweglichen Probentisches in die Fokusebene gedreht.

Partikelproben wurden für die Messung auf selbstklebenden Kohlenstoffpads fixiert und überschüssiges Material mit Druckluft abgeblasen.

EDX-Messungen wurden mit einem an einem Gemini SEM 500 High-Resolution Scanning Electron Microscope der Fa. ZEISS (Jena, Deutschland) mit einem EDX-Detektor von der Fa. Oxford Instruments (Abingdon, UK) durchgeführt. Die Auswertung der Daten wurde mit Hilfe der Aztec Auswertesoftware durchgeführt.

### 7.1.4 Infrarotspektroskopie (IR)

Für die Messungen stand ein Nicolet 5700 IR-Spektrometer mit MCT-Detektor zur Verfügung. Oberflächenproben wurden in der Konfiguration der abgeschwächten Totalreflexion (engl.: *attenuated total reflection*, ATR) vermessen. Dafür stand eine ATR-Messzelle mit Germaniumkristall zur Verfügung.

Partikelproben wurden mit Hilfe einer DRIFT (engl.: *diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy*) Messzelle vermessen, bei der das Licht diffus von der Probe gestreut und dann gebündelt zum Detektor geleitet wird.

Jede Messung bestand aus 128 Spektren, die mit einer Auflösung von 4 cm<sup>-1</sup> aufgenommen wurden.

### 7.1.5 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Für thermogravimetrische Messungen wurde die TGA 1 der Fa. Mettler Toledo (Columbus, USA) verwendet. Die Messungen wurden von 25 °C bis 1000 °C durchgeführt und die Probe dabei mit einer Rate von 5 K/min aufgeheizt. Die Messungen fanden in synthetischer Luft

statt und wurden mit einer entsprechenden Blindprobe normiert. Die Auswertung der Rohdaten erfolgte mit einem Datenverarbeitungsprogramm. Um den Einfluss von Restfeuchtigkeit in den hygroskopischen Proben zu vermeiden, wurde der Wert bei 150 °C auf 100 % gesetzt und der Rest der Kurve danach normiert.

### 7.1.6 Kontaktwinkelmessung

Der Kontaktwinkel von Oberflächen wurde mit einem Drop Shape Analysis System DSA10 der Fa. KRÜSS (Hamburg, Deutschland) aufgenommen. Hierfür wird ein Wassertropfen auf die zu vermessende Oberfläche gebracht und seitlich mit einer Kamera abfotografiert. Das Auswerteprogramm bildet die Form des Tropfens mittels verschiedener mathematischer Modelle nach und errechnet daraus den Kontaktwinkel.

Jeder angegebene Messwert repräsentiert mindestens fünf Einzelmessungen, aus denen der Mittelwert berechnet wurde. Die Messpunkte wurden zufällig auf der Probe gewählt.

### 7.1.7 Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie

Die Proteinadsorption wurde mit der Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie (SPR) untersucht. Dafür wurden goldbedampfte Probenträger aus N-LASF9 Glas verwendet, die einen hohen Refraktiven Index besitzen. Diese wurden, wie in Kapitel 7.11 beschrieben, mit einer Monolage AUDT überzogen und nach dem in Kapitel 7.6 beschriebenen Verfahren mit Peptoidbürsten funktionalisiert. Die Polymerisationszeit betrug 72 h und mittels Ellipsometrie konnte eine Schichtdicke von 19,7 nm ermittelt werden. Der Wasserkontaktwinkel der Oberfläche lag nach der Polymerisation bei  $\theta < 20^\circ$ .

Die Proben wurden in eine Durchflussmesszelle eingesetzt und diese mit PBS-Lösung gefüllt. Nun wurde zunächst eine winkelabhängige Messung durchgeführt und das Reflexionsminimum bestimmt. Anschließend wurde der Detektor auf einen Winkel in der Flanke des Adsorptionspeaks eingestellt und eine zeitabhängige Messung gestartet. Nach 1 min wurde die Versuchszelle mit FBS-Serum befüllt. Nach 15 min wurde mit 30 mL PBS gespült, bis das Serum vollständig entfernt war. Dieser Versuchsablauf wurde entweder wiederholt oder die Messung beendet. Zum Schluss wurde wiederum eine winkelabhängige Messung durchgeführt um das neue Reflexionsminimum zu bestimmen.

Als Vergleich wurde ein unfunktionalisierter Probenträger herangezogen.

### 7.1.8 UV-Lampen

Für die UV-Polymerisation wurden Hitachi FL8BL-B 8 W UV-Lampen verwendet. Diese besitzen ihre höchste Intensität bei einer Wellenlänge von  $\lambda_{\max} = 350 \text{ nm}$ . Vergleiche hierzu auch Kapitel 7.5.



Für die Strukturierung der Monolagen wurde eine 1000 W Quecksilberdampfampe der Fa. LOT-QuantumDesign GmbH (Darmstadt, Deutschland) verwendet. Vergleiche hierzu auch Kapitel 7.14.

### 7.1.9 Zentrifuge

Bei der verwendeten Zentrifuge handelt es sich um eine Laborzentrifuge 3K30 der Fa. Sigma (Osterode am Harz, Deutschland). Partikelpollen wurden in zentrifugenfeste Falcontubes überführt und für 5 min bei einer relativen Zentrifugalbeschleunigung (RZB) von 2000  $g_n$  abzentrifugiert.

## 7.2 Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien wurden entweder von Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany) oder Acros (Geel, Belgien) bezogen und, falls nicht extra erwähnt, ohne weitere Reinigungsschritte verwendet.

Acetonitril (ACN) *Extra Dry Acroseal* wurde in die Glovebox geschleust und dort unter trockener und inerter Atmosphäre gelagert.

Benzonitril (BN) und Triethylamin (TEA) wurden zum trocknen über Phosphorpentoxid ( $P_4O_{10}$ ) refluxiert und unter Schutzgas abdestilliert. Anschließend ebenfalls in die Glovebox überführt und dort gelagert.

Dichlormethan (DCM) und Petrolether wurden jeweils über ( $CaCl_2$ ) gelagert und entsprechende Lösemittelmengen unter Schutzgas entnommen.

Der Wassergehalt der organischen Lösemittel wurde mittels eines C20 Compact Coulometer (Mettler-Toledo, Giessen, Germany) bestimmt und betrug typischerweise weniger als 30 ppm.

Für die Reinigung der Proben und als Lösemittel der aktiven Substanzen wurde absoluter Ethanol verwendet.

Das verwendete Wasser wurde der hauseigenen Entsalzungsanlage entnommen und anschließend bidestilliert um sowohl den Gehalt an gelösten Ionen als auch den Anteil an Partikeln so gering wie möglich zu halten.

Die verwendeten Mikropartikel wurden von der Fa. Bischoff (Leonberg, Deutschland) nach dem Stöberverfahren<sup>[187]</sup> hergestellt und für die Experimente zur Verfügung gestellt. Die Partikel weisen einen Durchmesser von ca. 1,5  $\mu m$  auf und ihre Oberfläche wurde mit Hilfe eines Aminopropylsilans funktionalisiert. Laut den vom Hersteller zur Verfügung gestellten Informationen wurde Aminopropyldiethoxymethylsilan und (3-Glycidyloxypropyl)-trimethoxysilan verwendet um Amino- bzw. Diolfunktionen auf der Partikeloberfläche zu verankern.

Zur Einlagerung wurden LUDOX® HS-40 Silicapartikel der Fa. Grace (Columbia, USA) verwendet. Diese besitzen laut Herstellerangaben<sup>[179]</sup> eine mittlere Partikelgröße von 12 nm und eine spezifische Oberfläche von 220 m<sup>2</sup>/g. Die Partikel wurden in einer wässrigen Suspension mit pH = 9,7 und einem Massenanteil von 40 wt% erhalten.

## 7.3 Silicapartikel

Die verwendeten Silicapartikel wurden von der Fa. Bischoff (Leonberg, Deutschland) zur Verfügung gestellt. Sie wurden nach dem Stöbervverfahren<sup>[187]</sup> hergestellt und besitzen einen Durchmesser von ca. 1,5 µm. Die Partikel wurden mit unterschiedlichen Oberflächenmodifikationen erhalten.

Die Partikel MONOSpher 1500, Lot: Ma 90 07 80 Ri waren unfunktionalisiert.

Die Partikel MONOSpher Amino, P/N 0000Z190MS015, Batch 2973 trugen Aminfunktionen.

Die Partikel MONOSpher Diol, P/N 0000Z410MS015, Batch 3220 und MONOSpher Diol, P/N 0000Z410MS015 Batch 3422 trugen Diolfunktionen an der Oberfläche.

Zur Einlagerung wurden kommerziell erhältliche LUDOX® HS-40 Silicapartikel der Fa. Grace (Columbia, USA) verwendet. Diese Nanopartikel besitzen laut den Herstellerangaben einen durchschnittlichen Durchmesser von 12 nm und eine spezifische Oberfläche von 220 m<sup>2</sup>/g. Zur Stabilisierung wurde ihre Suspension durch NaOH auf einen pH-Wert von 9,8 eingestellt.<sup>[179]</sup>

## 7.4 Monomersynthese

Die Synthese des N-Methylglycin-N-carboxyanhydrids (Sarkosin-NCA, SARNCA) erfolgte nach einem modifizierten Verfahren von Fetsch et. al..<sup>[70]</sup>

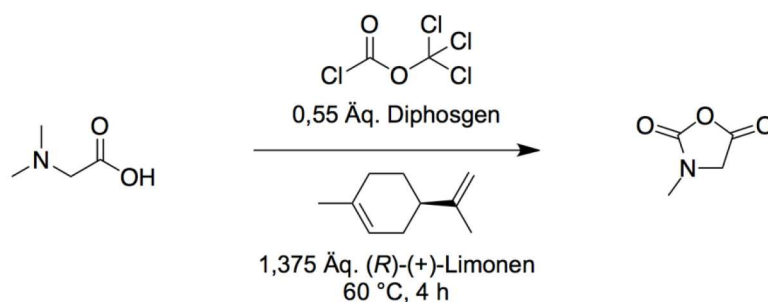


Abb. 7.2 Reaktionsschema der Sarkosin-NCA Synthese

Hierfür wird Sarkosin fein gemörstert und über Nacht in einem Exsikkator getrocknet. In einem ausgeheizten 100 mL Schlenkkolben mit Magnetührstäbchen werden 1 Äq. Sarkosin (2 g; 22 mmol) eingewogen und durch abwechselnde Beaufschlagung von Vakuum und

Argon in eine trockene und inerte Atmosphäre versetzt. Im Argongegenstrom werden 60 mL trockenes Tetrahydrofuran (THF) und 1,375 Äq. (R)-Limonen (4,89 mL; 30,3 mol) zugegeben und das Gemisch gerührt bis sich eine homogene Suspension ausgebildet hat. Anschließend werden 0,55 Äq. Diphosgen (1,45 mL 12,1 mmol) tropfenweise mit einer Spritze zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde im Ölbad auf 60 °C erhitzt und der entstehende Überdruck in 5 min Intervallen über den Schutzgasanschluss des Kolbens abgelassen. Das Reaktionsgemisch wird solange gerührt, bis eine klare, braune Lösung entstanden ist. (Dauer: etwa 4 h)

Anschließend wird das Lösemittel und weitere flüchtige Substanzen bei 60 °C im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird in 20 mL frischem THF aufgenommen und das Produkt durch Zugabe von 20 mL trockenem Petrolether ausgefällt. Um die Kristallisation des SAR-NCAs zu begünstigen wird der Kolben über Nacht im Tiefkühlschrank gelagert.

Am nächsten Tag wird die überstehende Lösung abgenommen und das Produkt im Vakuum getrocknet. Es bleibt ein beiger Feststoff zurück. Zur Aufreinigung wird eine Schutzgas-Sublimationsapparatur nach Luxenhofer verwendet. Bei einer Ölbadtemperatur von 70 - 80 °C sublimieren im Vakuum feine weiße Kristalle, die vom Kühlfinger in das Lagergefäß überführt werden können.

Die Ausbeute lag typischerweise bei 62 % (1,56 g; 13,6 mmol). Die Reinheit des Produktes wurde mittels Schmelzpunktanalyse überprüft, dieser lag zwischen 103 - 105 °C und somit in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten.<sup>[70]</sup>

Neben den eigens synthetisierten Monomeren wurden auch kommerziell erhältliche für die Polymerisationen eingesetzt. Die kationischen Monomere AETAC, METAC und AAPTAC wurden als wässrige Lösung erhalten und wurden ohne weitere Aufbereitung verwendet. Die Monomere Methylmethacrylat (MMA) und 4-Vinylpyridin (4VP) wurden über eine Säule aus basischem Aluminiumoxid gefiltert um Inhibitoren zu entfernen. Die Lagerung erfolgte unter Inertgasatmosphäre bei - 18 °C.

## 7.5 SIPGP

Für die SIPGP wurde ein APS-modifiziertes Substrat in ein Reaktionsgefäß aus normalem Laborglas gegeben. Die Atmosphäre wurde durch Argon ausgetauscht und reines Monomer, bzw. Monomerlösung, zugegeben. Bei Verwendung von kationischem Monomer wie METAC wurde die Monomerlösung mit zwei Teilen Wasser verdünnt, da es sonst zu einer starken Gelierung der Lösung kommt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch durch 30 min Argon blubbern entgast.

Das verschlossene Reaktionsgefäß wurde dann in einem Abstand von 0,5 cm an einer Hitachi FL8BL-B 8 W UV-Lampe ( $\lambda_{\text{max}} = 350 \text{ nm}$ ) befestigt und für die gewünschte

Polymerisationszeit bestrahlt. Bei der Befestigung muss darauf geachtet werden, dass die Oberfläche möglichst parallel zur Lampe steht, um homogene Polymerschichten zu erhalten.

## 7.6 Oberflächeninitiierte Ringöffnungspolymerisation

Zur oberflächeninitiierten Ringöffnungspolymerisation (SIROP) werden die Substrate in ein ausgeheiztes Schlenkrohr mit Magnetührstäbchen gegeben und dreimal mit Vakuum und Argon im Wechsel beaufschlagt um eventuell an den Substraten anhaftendes Wasser zu vertreiben und eine inerte Atmosphäre zu schaffen. In der Glovebox werden dann 1 mM Monomer (115 mg SAR-NCA, 157 mg nBuGly-NCA) in das Schlenkrohr eingewogen und 1 mL Benzonitril zugegeben. Nachdem sich das gesamte Monomer gelöst hat werden noch 20  $\mu$ L TEA hinzugegeben und das Reaktionsgefäß mit offenem Hahn auf eine Rührplatte gestellt.

Nach der Reaktionszeit werden die Proben aus der Reaktionslösung genommen und mit Chloroform und destilliertem Wasser gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

## 7.7 Kontrollierte radikalische Polymerisation

### 7.7.1 SI-CuCRP auf planaren Substraten

Die SI-CuCRP auf planaren Substraten wurde nach dem von Zhang et al.<sup>[54]</sup> publizierten Verfahren durchgeführt. Hierfür wurde ein kupferbedampfter Wafer mittels einer Klemme auf dem ATRP-Initiator-tragenden Substrat fixiert. Dabei sorgten Abstandshalter für einen 0,5 mm dicken Spalt zwischen den beiden Oberflächen. Die Klemme mit den Proben wurde in einem Schlenkrohr vorgelegt und dieses mit einem Glasstopfen verschlossen. Zur Abdichtung wurde Schliff fett verwendet, da dieses eine bessere Gasdichtigkeit gewährleistet als z. B. Teflonringe. Durch 5-maliges evakuieren und begasen mit Argon wurde der Sauerstoff aus dem Reaktionsgefäß vertrieben. In einem Spitzkolben wurden 2 mL Wasser zusammen mit 2 mL METAC-Lösung (80 wt% in H<sub>2</sub>O) und 40  $\mu$ L PMDETA als Liganden gemischt. Durch 20 min langes begasen mit Argon wurde der gelöste Sauerstoff aus der Lösung vertrieben. Dieses Gemisch wurde mit einer Spritze im Argongegenstrom in das Reaktionsgefäß überführt und die Polymerisation für zwei Stunden durchgeführt. Nach der Polymerisationszeit wurden die Oberflächen mit destilliertem Wasser sowie Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

### 7.7.2 SI-CuCRP auf kommerziellen Partikeln

Hierfür wurden 5,138 g der MONOSpher-Amino-Partikel in 100 mL trockenem DCM suspendiert und mit 1,5 mL  $\alpha$ -Bromisobutyrylbromide (BIBB) und 3 mL TEA versetzt um den

ATRP-Initiator auf der Oberfläche zu verankern.<sup>[191]</sup> Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt dann mit einer relativen Zentrifugalbeschleunigung (RZB) von 2000  $g_n$  abzentrifugiert. Zum Waschen wurden die Partikel jeweils in DCM, EtOH und dest. Wasser redispergiert und abzentrifugiert.

Für die Polymerisation wurden die Partikel zusammen mit 100 mL dest. Wasser, 50 mL EtOH, 5 mL METAC und 2 mL PMDETA in einen Kolben überführt und für 30 min durch das Einleiten von Argon entgast. Die Reaktion wurde durch die Zugabe eines Kupferdrahtes, der um ein Magnetrührstäbchen gewickelt war, gestartet und für 3 h gerührt.

Nach Ende der Reaktionszeit wurden die Partikel abzentrifugiert und zweimal mit dest. Wasser gewaschen. Der Rückstand wurde in 1 mL Wasser aufgeschlämmt und gefriergetrocknet.

### 7.7.3 Si-CuCRP auf gesinterten und refunktionalisierten Partikeln

Für die Refunktionalisierung der Partikel wurden 5 g MONOSpher Diol Partikel (Batch 3422) für 20 h bei 550 °C im Muffelofen gesintert. Die Reaktivierung erfolgte indem die Partikel für 20 h in 25 mL 16 %iger HCl-Lösung gerührt wurden. Anschließend wurden sie abzentrifugiert, neutral gewaschen und gefriergetrocknet.

Zum Aufbringen der Aminofunktion werden die trockenen Partikel in 50 mL Ethanol dispergiert und 1 mL APTMS dazugegeben. Nach 24 h rühren werden sie abzentrifugiert und drei mal mit Ethanol gewaschen. Die Probe wird dann Gefrier- und zusätzlich für 3 h bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet um eine vollständige Silanisierung zu erreichen.

Für die Polymerisation wurden 2,11 g der Partikel in einem Schlenkkolben vorgelegt und entgast. Dazu wurde eine entgaste Lösung aus 27 mL destilliertem Wasser, 3 mL Isopropanol, 3 mL METAC-Lösung (80 wt%) und 600  $\mu$ L PMDETA gegeben und die Partikel darin dispergiert. Die Polymerisation wurde durch die Zugabe eines Magnetrührstäbchens mit umwickeltem Kupferdraht gestartet und über Nacht gerührt. Die Polymerisation wurde durch Luftzutritt gestoppt und die Partikel abzentrifugiert. Nach gründlichem Waschen mit Wasser/Isopropanol-Gemisch (9:1) wurden die Partikel in 2 mL Wasser aufgeschlämmt und gefriergetrocknet.

## 7.8 Cer(IV)-initiierte Redox-Polymerisation

### 7.8.1 Redox-Polymerisation auf planaren Substraten

Für die Redoxpolymerisation wird eine 0,4 M Cer-Ammoniumnitrat (CAN) Lösung in 0,1 mol  $\text{HNO}_3$  hergestellt und entgast. APS-funktionalisierte Substrate werden in einem Reagenzglas vorgelegt und die Monomerlösung sowie Wasser zugegeben bis die gewünschte

Monomerkonzentration erreicht war. Durch begasen mit Argon wird der Sauerstoff aus der Lösung vertrieben und zum Reaktionsstart die Cer(IV)-Lösung zugegeben. Nach Ablauf der Polymerisationszeit wird die Reaktion durch Luftsauerstoff gestoppt und das Substrat mit dest. Wasser gespült.

### 7.8.2 Redox-Polymerisation auf Partikeln

Für Experimente zum Monomervergleich sowie der Mehrstufenpolymerisation wurde eine Synthesevorschrift aus einem Patent der Fa. Merck (Darmstadt, Deutschland) verwendet und angepasst.<sup>[59]</sup>

Hierfür wurden 500 mg MONOSpher-Amino-Partikel zusammen mit 70 mL Wasser und 15 mL der Monomerlösung in das Reaktionsgefäß vorgelegt und der Sauerstoff durch Argonblubbern vertrieben. Anschließend wurden 10 mL einer entgasten 0,4 molaren CAN-Lösung zugegeben und für 3 h gerührt.

Nach Ablauf der Polymerisationszeit wurden die Partikel abzentrifugiert und der Rückstand in mehreren Schritten gespült. Hierfür wurde er in Wasser oder Spüllösungen redispergiert und ein weiteres Mal abzentrifugiert.

Als Spüllösung wurde eine Mischung aus 2,5 g Natriumsulfit ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) und 6 g Essigsäure (HAc) in 100 mL Wasser verwendet. Beim redispergieren der Partikel in dieser Lösung bildet sich eine gelbe Suspension die mit der Zeit nach weiß umschlägt. Nun wurde abzentrifugiert und ein weiterer Spülschritt mit Natriumacetatlösung und einer mit destilliertem Wasser durchgeführt. Zum Schluss wurde der Rückstand mit 1 mL Wasser aufgeschlämmt und gefriergetrocknet.

Um vergleichbare Polymerisationsparameter für die Partikel wie auf den planaren Substraten zu erhalten, wurden 500 mg Partikel in 32 mL einer 80 wt% AETAC Lösung und 8 mL Wasser dispergiert und durch einen Argonstrom entgast. Dazu wurde eine entgaste Lösung von 0,685 g CAN in 10 mL 0,1 molarer  $\text{HNO}_3$  gegeben und gerührt.

Bei der Zugabe der Initiatorlösung färbt sich das Reaktionsgemisch dunkel-gelb und hellt sich anschließend leicht auf. Nach 20 min ist eine deutliche Erwärmung wahrzunehmen und das Gemisch beginnt zu gelieren. Die Reaktion wurde nach 30 min abgebrochen und die Partikel abzentrifugiert. Der Rückstand wurde noch dreimal mit destilliertem Wasser gespült und gefriergetrocknet.

Zur Polymerisation von 4-Vinylpyridin (4VP) auf den Partikeln wurden 200 mg der Aminofunktionalisierten Partikel in 40 mL entionisiertem Wasser dispergiert und zusammen mit 3 mL 4VP in einem Kolben vorgelegt und durch einen Argonstrom entgast. Anschließend wurde eine entgaste Lösung aus 0,55 g CAN in 5 mL 0,1 molarer  $\text{HNO}_3$  zugegeben und für

1 Stunde gerührt. Nach Ablauf der Polymerisationszeit wird die Reaktion durch Belüften gestoppt und die Suspension abzentrifugiert.

Der Rückstand wurde wie oben beschrieben gespült und gefriergetrocknet.

## 7.9 Substrate

Die verwendeten Siliziumwafer wurden über die Fa. Microchemicals (Ulm, Deutschland) bezogen und besaßen entweder eine natürliche Oxidschicht oder waren auf bis zu 300 nm aufoxidiert. Vor der Verwendung wurden die Wafer mit Hilfe einer Diamantspitze angeritzt und in die gewünschte Probengröße geteilt.

Zur Reinigung wurden die Wafer mit heißer Piranha-Lösung behandelt. Dafür wurden drei Teile konzentrierte Schwefelsäure mit einem Teil Wasserstoffperoxid in einer Kristallisierschale vermischt und die Proben vollständig eingetaucht. Hierbei ist besondere Vorsicht geboten, da die Mischung heftig mit organischem Material und Lösemitteln reagiert. Nach 30 Minuten wurden die Proben entnommen, gründlich mit bidestilliertem Wasser gespült und im Inertgasstrom getrocknet. Direkt nach der Reinigungsprozedur sind die Oberflächen sehr hydrophil, so dass kein Wasserkontaktwinkel gemessen werden kann. Es tritt eine vollkommene Spreitung der Flüssigkeit auf dem Substrat auf.

Sollten mehrere Proben gleichzeitig gereinigt werden, so wurde ein Färbetrog verwendet, der in einem, auf 90 °C beheizten Wasserbad stand. Dort konnten bis zu zehn Proben aufrecht hineingestellt werden, ohne dass sich die polierten Oberseiten berührten.

Die Reinigung erfolgte immer unmittelbar vor der Verwendung oder weiteren Funktionalisierung.

Die goldbedampften Substrate wurden über die Fa. G. Albert PVD (Silz, Deutschland) bezogen. Dabei handelt es sich ebenfalls um Siliziumwafer, die mit einer ca. 9 nm Titanschicht als Haftvermittler und einer ca. 30 nm Goldschicht bedampft sind.

Vor der Verwendung wurden die Wafer ebenfalls in Probengröße zerteilt und direkt vor ihrer Verwendung im Plasmaofen gereinigt. Hierfür wurde ein Harrick Scientific Niederdruck-Plasmaofen Model PDC-002 verwendet und die Proben für 15 min im Umluftplasma gereinigt.

## 7.10 APS-Schicht

Die Silanisierung der Oberflächen wurde standardmäßig nach dem von Zhang et al. publizierten Verfahren durchgeführt.<sup>[123]</sup> Dafür wurden frisch gereinigte Proben (vgl. Kapitel 7.9) in einen ausgeheizten Schlenkkolben überführt und dieser ein weiteres mal ausgeheizt. Dabei wurden die einzelnen Substrate mit dem Rücken aneinandergelegt, damit die polierten Oberflächen nicht zerkratzt werden. Nachdem das Gefäß abgekühlt war, wurden alle

Substrate mit trockenem Aceton überschichtet und entweder Aminopropyltriethoxysilan (APTES) oder Aminopropyltrimethoxysilan (APTMS) zugegeben bis eine 5 vol% Reaktionslösung erhalten wurde.

Der Kolben wird für eine halbe Stunde ins Ultraschallbad gelegt um die Ausbildung der APS-Monolage zu begünstigen. Danach werden die Proben einzeln aus der Lösung geholt und unverzüglich mit trockenem Aceton gespült um überschüssiges Silan zu entfernen. Die Proben werden anschließend nochmals mit Aceton und Wasser im Ultraschallbad gereinigt und im Gasstrom getrocknet.

Um eine vollständige Reaktion der Alkoxygruppen zu gewährleisten werden die Proben nun für zwei Stunden bei 120 °C im Trockenschrank erhitzt oder über Nacht in Umgebungsluft gelagert.

Die Verwendung von APTES oder APTMS zeigt keinen messbaren Unterschied der sich ausbildenden APS-Schicht. Der Wasserkontaktwinkel lag bei beiden im Bereich von 50 - 60°, was typisch für eine APS-Schicht ist.<sup>[64,195,196]</sup>

## 7.11 SAMs auf Gold

Für die Ausbildung von homogenen Monolagen aus Thiolen wurden frisch gereinigte Goldoberflächen in ethanolische Lösungen der oberflächenaktiven Substanzen gelegt. Dafür wurden wenige Milligramm 11-Amino-1-undecanthiol (AUDT) oder Bis[2-(2-bromisobutyryloxy)undecyl]disulfid (DTBU) in ein Schraubdeckelgläschen abgewogen und mit dem entsprechenden Volumen an absolutem Ethanol aufgefüllt um eine 2 mM Lösung zu erreichen. Zur Ausbildung der Monolage wurden die Proben über Nacht in die Lösung eingelegt.

Am nächsten Tag wurden die Proben aus der Lösung genommen, mit Ethanol gespült und im Gasstrom getrocknet. Mittels Ellipsometrie konnten für die AUDT Monolagen eine optische Schichtdicke von 0,5 nm und ein Kontaktwinkel von  $58^\circ \pm 2^\circ$  gemessen werden.

## 7.12 Fluoreszenzmarkierung

### 7.12.1 Funktionalisierung mit Dansylchlorid

In einem ausgeheizten Schlenkrohr samt Magnetührstäbchen wurden etwa 20 mg Dansylchlorid und die Probe vorgelegt. Um sicherzugehen, dass sich weder Sauerstoff noch Wasser im Reaktionsgefäß befinden wurde nochmals Vakuum und Argon im Wechsel angelegt. Dannach wurden 2 mL trockenes Dichlormethan (DCM) und 100 µL Triethylamin (TEA) im Argongegenstrom zugegeben. Das Reaktionsgefäß wurde mit Aluminiumfolie umwickelt und die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.



Am nächsten Tag werden die Proben aus der Lösung genommen und mit Methanol und Wasser im Ultraschallbad gereinigt.

### 7.12.2 Funktionalisierung mit Cy5 und Orgeon Green

In einem ausgeheizten Schlenkrohr samt Magnetührstäbchen wurden etwa 1 mg des Farbstoffs Cy5 bzw. Oregon Green mit N-Hydroxysuccinimide Ester (NHS) als aktive Kopplungsfunktion vorgelegt. Um sicherzugehen, dass sich weder Sauerstoff noch Wasser im Reaktionsgefäß befinden wurde nochmals Vakuum und Argon im Wechsel angelegt. Anschließend wurden 2,5 mL trockenes Dimethylformamide (DMF) und 50 µL TEA zugegeben. Nach 72 h rühren unter Lichtausschluss werden die Proben aus der Reaktionslösung genommen und gründlich mit DMF, Ethanol und Wasser gespült.

## 7.13 PDMS-Stempel für Micro-Contact-Printing

Als strukturierte Master zur Herstellung von PDMS-Stempeln wurden entweder geätzte Siliziumwafer oder Photolithographische Leiterplatten verwendet. Diese wurden zuerst mit Ethanol im Ultraschallbad gereinigt und anschließend in einem Aluminiumschälchen mit PDMS vergossen. Das PDMS wurde jeweils frisch aus SYLGARD 184 Elastomer Kit (erhältlich bei Dow Corning) aus 9 Teilen Elastomer und 1 Teil Härter gemischt und im Vakuum entgast. Nach dem Vergießen wurde das Aluminiumschälchen ein weiteres Mal im Vakuum entgast, bis keine Gasblasen mehr aufstiegen und dann bei 60 °C für 2 h ausgehärtet. Nach dem abkühlen war der PDMS-Block leicht vom Master zu trennen. Mit einem Skalpell wurden die Stempel zugeschnitten und entgratet. Eine letzte Reinigung der Stempel erfolgte mit Ethanol im Ultraschallbad

## 7.14 UV-Lithographie

Um eine strukturierte Initiatorschicht zu erhalten, wurden UV undurchlässige Masken, in diesem Fall TEM-Grids, auf die APS-SAM tragenden Oberflächen gelegt. Um einen guten Kontakt der Masken mit dem Substrat zu gewährleisten wurden diese mit einem Quartzglasplättchen abgedeckt welches mittels Klemmen oder Magneten befestigt wird.

Der Aufbau wird dann starker UV-Strahlung ausgesetzt wobei die Initiatorschicht in den belichteten Bereichen zerstört wird. Anschließend wird die Probe mit Aceton gereinigt und im Inertgasstrom getrocknet.

Als UV Quelle diente eine 1000 W Hg-Kurzbogenlampe (LOT Quantum Design, Germany) mit der die Probe für 30 min in einem Abstand von ca. 15 cm bestrahlt wurde.

Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung einer Ozonlampe, die bei einer Bestrahlungszeit von 20 min in einem Abstand von ca. 5 cm die besten Strukturierungsergebnisse erzielt.

## 7.15 Micro-Contact-Printing

Für die Strukturierung mittels Micro-Contact-Printing ( $\mu$ CP) wurden Initiatorlösungen wie in Kapitel 7.11 beschrieben hergestellt. Mit einer Pipette wurde soviel Lösung auf die PDMS-Stempel aufgebracht, bis diese vollständig benetzt waren. Die Stempel wurden dann für 15 min abgedeckt stehen gelassen, damit sich die Initiatormoleküle an der Stempeloberfläche anlagern konnten. Durch das Verdunsten des Lösemittels wird dieser Effekt noch unterstützt. Nach der Ruhezeit wurde die überschüssige Lösung vorsichtig mit einem Gasstrom vom Stempel geblasen, bis der Stempel trocken ist.

Der beladene Stempel wurde vorsichtig auf den frisch gereinigten Goldwafer gelegt und leicht angedrückt um einen guten Kontakt der Stempelmerkmale mit der Oberfläche zu erhalten. Der Stempel verblieb für weitere 15 min in dieser Position, wurde dann vorsichtig von der Oberfläche abgenommen und die Probe mit Ethanol gespült.

Der Stempel wurde ebenfalls mit Ethanol im Ultraschallbad gereinigt und in ein mit Ethanol gefülltes Aufbewahrungsgefäß gelegt. Um die Stempel mehrmals verwenden zu können wurde darauf geachtet, dass jeder Stempel nur für eine Initiatorlösung verwendet wurde.

Eine detaillierte Anleitung zum  $\mu$ CP veröffentlichten Théry und Piel.<sup>[197]</sup>

## 7.16 Zelleexperimente

Die Zelladhäsionsexperimente wurden entweder mit menschlichen mesenchymalen Stammzellen (hMSC) oder menschlichen Brustkrebszellen (MCF-7) durchgeführt. Erstere werden zumeist aus Knochenmark gewonnen und weisen ein hohes Differenzierungspotenzial auf. Zudem sind sie in der Lage auf Kunststoffoberflächen zu adhären.<sup>[198]</sup> Für jeden Messpunkt wurden jeweils mindestens drei Proben verwendet, auf denen jeweils  $10^4$  Zellen ausgesät wurden. Die Aussaat wurde entweder in purem Zellmedium durchgeführt oder der Lösung noch 10 % FBS zugegeben. Die Inkubationszeit, während der die Zellen adhären, betrug zwei Stunden. Im Fall der MCF-7-Zellen wurden  $2 \cdot 10^6$  Zellen ausgesät und für 72 Stunden inkubiert. Danach wurden die Proben mit PBS gespült und mit jeweils 400  $\mu$ L Lysepuffer versetzt. Dieser zerstört die Membranen verbliebener Zellen und setzt die darin enthaltenen Enzyme frei. Das so erhaltene Lysat wird mit dem Färbereagenz versetzt und es bildet sich eine Rotfärbung aus, die proportional zur Anzahl der nachzuweisenden Zellen ist. Das Auslesen erfolgt spektroskopisch durch einen Plattenreader bei einer Wellenlänge von 492 nm. Durch den Vergleich der ermittelten Werte mit einer Kalibrationsgerade wird anschließend auf die verbliebene Zellenzahl zurückgeschlossen.

## 7.17 Nanopartikel Einlagerung

### 7.17.1 Planare Substrate

Zur Einlagerung der LUDOX®-Partikel wurde das gewünschte Volumen an Nanopartikelsuspension mit 1 mL destilliertem Wasser gemischt und die Suspension gerührt. Die Substrate wurden in destilliertes Wasser getaucht, damit die Polymerbürsten zu hydratisieren und anschließend in die Partikelsuspension gegeben. Nach der gewählten Einlagerungszeit wurden die Substrate herausgenommen und sofort mit destilliertem Wasser gespült, für 5 Sekunden im Ultraschallbad gereinigt und im Stickstoffstrom getrocknet.

NP Anteil [μL/mL]	Zeit [min]	Schichtdicke vorher	Schichtdicke nachher	Zuwachs absolut [nm]	Zuwachs prozentual
100	5	76	70	-6,0	-7,9%
100	10	86	80	-5,7	-6,6%
100	15	23	28	4,6	19,9%
100	30	58	108	50,3	86,7%
100	90	58	122	64,2	110,7%
100	180	57	131	74,3	130,4%
100	1140	56	138	82,0	146,5%
300	5	80	102	21,7	27,1%
300	10	74	102	28,2	38,1%
300	15	23	50	26,6	115,6%
300	30	44	76	32,4	73,7%
300	90	44	84	40,4	91,9%
300	180	51	106	55,2	108,2%
300	1140	54	114	59,9	110,9%
500	5	81	110	29,1	36,0%
500	10	85	116	30,6	36,0%
500	15	29	72	42,6	147,0%
500	30	31	86	54,5	175,9%
500	90	33	109	75,7	229,5%
500	180	34	121	86,7	255,1%
500	1140	28	133	105,4	376,3%
750	5	95	125	30,2	31,8%
750	10	89	126	37,4	42,1%
750	15	56	94	38,0	67,8%
750	30	42	84	42,0	100,1%
750	90	43	93	50,4	117,3%
750	180	54	120	66,0	122,3%
750	1140	70	168	98,2	140,3%

**Abb. 7.3 Tabelle der Schichtdicken vor und nach der Einlagerung von Nanopartikeln mit unterschiedlichen Nanopartikel-Anteilen und unterschiedlichen Zeiten.**

### 7.17.2 Nanopartikeleinlagerung bei Core-Shell-Partikeln

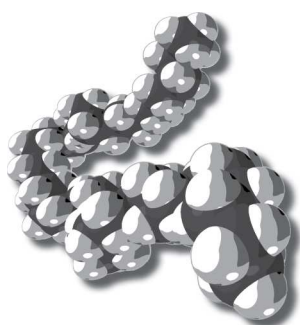
Für die Einlagerungsexperimente wurden jeweils 50 mg der mit Polymerbürsten funktionalisierten Partikel in ein 2 mL Mikroreaktionsgefäß eingewogen, in 1 mL destilliertem Wasser dispergiert und durch ein Magnetrührstäbchen in Schwebelage gehalten. Dazu wurde

eine veränderliche Menge der LUDOX®-Nanopartikelsuspension gegeben und für die gewünschte Einlagerungszeit gerührt. Anschließend wurden die Partikel abzentrifugiert und die überstehende Lösung abdekantiert. Der Rückstand wurde in ca. 250 µL destilliertem Wasser aufgeschlämmt und gefriergetrocknet.

## 7.18 Calcinierung

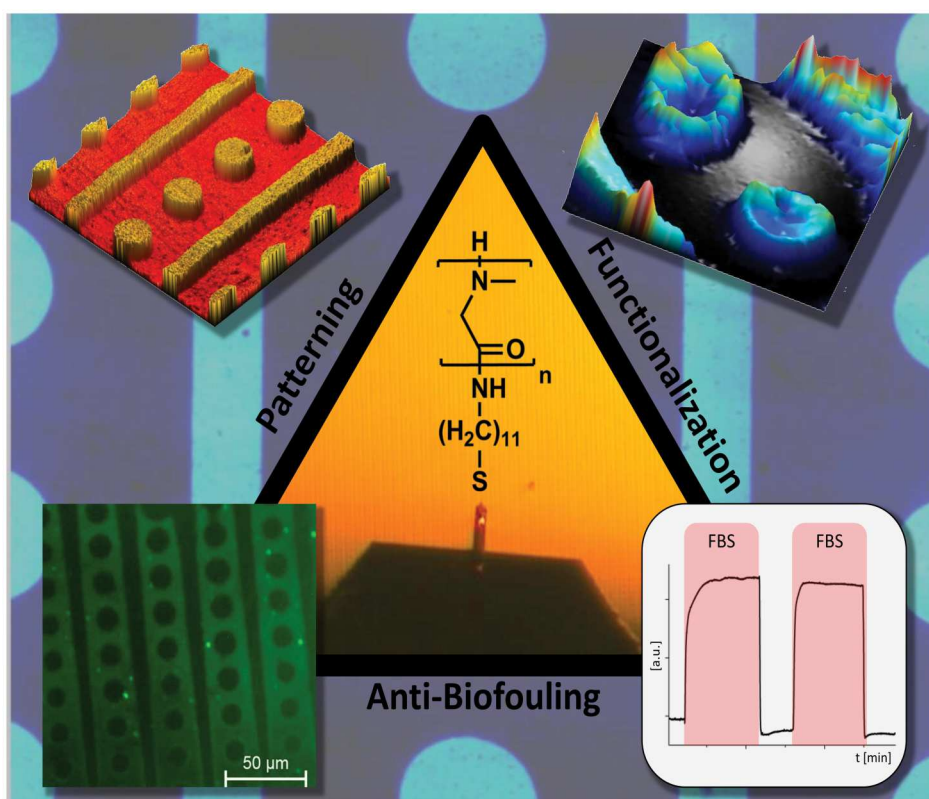
Die Calcinierung der Proben wurde in einem Muffelofen durchgeführt. Die Proben wurden in den Heizraum gestellt und die Temperatur mit einer Heizrate von etwa 5 K/min bis auf 550 °C gesteigert. Die Proben verblieben über Nacht im Ofen. Nach Ablauf der Calcinierungsdauer wurde der Ofen ausgeschaltet und die Proben entnommen nachdem Sie abgekühlt waren.





# Macromolecular Bioscience

Impact Factor:  
3.85



## Patterned Polypeptoid Brushes

Maximilian Schneider, Zian Tang,  
Marcus Richter, Claudia Marschelke,  
Paul Förster, Erik Wegener, Ihsan Amin,  
Heike Zimmermann, Dieter Scharnweber,  
Hans-Georg Braun, Robert Luxenhofer,\*  
Rainer Jordan\*

1/2016

WILEY-VCH

# Publikationen

---

„Polypeptoid Brushes by Surface-Initiated Polymerization of N-Substituted N-Carboxyanhydrides“

**M. Schneider**, C. Fetsch, I. Amin, R. Jordan and R. Luxenhofer;

*Langmuir*, **2013**, 29, 6983–6988, DOI: 10.1021/la4009174

„Chemical stability of plasmon-active silver tips for tip-enhanced Raman spectroscopy“

J. Kalbacova, R.D. Rodriguez, V. Desale, **M. Schneider**, I. Amin, R. Jordan and D. Zahn;

*Nanospectroscopy*, **2014**, 1, 12-18, DOI: 10.2478/nansp-2014-0002

„Patterned Polypeptoid Brushes“

**M. Schneider**, Z. Tang, M. Richter, C. Marschelke, P. Förster, E. Wegener, I. Amin, H. Zimmermann, D. Scharnweber, H-G. Braun, R. Luxenhofer and R. Jordan;

*Macromolecular Bioscience*, **2016**, 16, 75-81, DOI: 10.1002/mabi.201500314

„Mussel-Inspired Polymer Carpets: Direct Photografting of Polymer Brushes on Polydopamine Nanosheets for Controlled Cell Adhesion“

D. Hafner, L. Ziegler, M. Ichwan, T. Zhang, **M. Schneider**, M. Schiffmann, C. Thomas, K. Hinrichs, G. Kempermann, R. Jordan, I. Amin

*Advanced Materials*, **2016**, 28, 1489-1494, DOI: 10.1002/adma.201504033

„Freestanding polypeptoid brush nanosheets as antibiofouling surfaces“

J. Ulbricht, T. Zian, **M. Schneider**, X. Zahng, T. Zhang, A. Winter, A. Turchanin, A. Goelzhäuser, R. Jordan, R. Luxenhofer, I. Amin

Manuskript in Vorbereitung

„Catalyst free, direct covalent functionalization of large area single layer hBN with polymer brushes“

I. Amin, P. Foerster, L. Ziegler, E. Wagener, M. Loeffler, T. Zhang, **M. Schneider**, A. Winter, B. Ferse, A. Turchanin, E. Zschech, R. Jordan

Manuskript in Vorbereitung

„Polymerization-Driven Monomer Transport at Monolayer Graphene Interface: Charge-Tunable Selectivity in Polymer Brush Growth and Graphene Cropping“

T. Zhang, Z. Liao, R. Schubel, I. Amin, **M. Schneider**, E. Zschech, T. Chen and R. Jordan;

Manuskript in Vorbereitung





# Konferenzbeiträge

---

## Vortrag

„Polypeptoid Brushes“

**M. Schneider**, C. Fetsch, H-G. Braun, R. Luxenhofer and R. Jordan;  
European Polymer Federation Congress 2015, Dresden, Germany, 2015

## Poster

„Surface-Initiated Ring-Opening Polymerization of N-Substituted N-Carboxyanhydrides“

**M. Schneider**, C. Fetsch, I. Amin, R. Luxenhofer and R. Jordan  
8th ECNP International Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites, Dresden, Germany, 2014

„Chemical Stability of Plasmon-active Silver Probes“

J. Kalbacova, R. Rodriguez, V. Desale, E. Sheremet, **M. Schneider**, I. Amin, R. Jordan, D. Zahn;  
1st Annual Conference of the COST Action MP1302 Nanospectroscopy – Optical Nanospectroscopy I, Tübingen, Deutschland, 2014

„Towards Biomimetic Biomaterials: Solid-Phase Supported Polymerization“

N. Gangloff, **M. Schneider**, C. Fetsch, A. Großmann, I. Amin, R. Jordan and R. Luxenhofer;  
European Polymer Federation Congress 2013, Pisa, Italien, 2013

„Surface-Initiated Ring-Opening Polymerization of N-Substituted N-Carboxyanhydrides“

**M. Schneider**, M. Richter, I. Amin, C. Fetsch, R. Luxenhofer, R. Jordan  
Tagung Polymerwerkstoffe 2012 – P2012, Halle, Deutschland, 2012



# Literaturverzeichnis

---

- [1] A.F. Jarosz, G.J. Colflesh, J. Wiley, *Conscious. Cogn.* **2012**, 21, 487
- [2] M.E. Wieser, *Pure Appl. Chem.* **2013**, 85, 1047
- [3] W. Barthlott, C. Neinhuis, *Planta* **1997**, 202, 1
- [4] B. Bhushan, Y.C. Jung, *Nanotechnology* **2006**, 17, 2758
- [5] M. Yu, S. Chen, B. Zhang, D. Qiu, S. Cui, *Langmuir* **2014**, 30, 13615
- [6] C.W. Extrand, S.I. Moon, *Langmuir* **2014**, 30, 8791
- [7] G. Wamant, C. Grégoire, *Patent* **1955**, FR 1.137.972
- [8] J.P.S. Badyal, R.A. Broad, *Patent* **2007**, EP2007/058777
- [9] T. Ballet, L. Boulange, Y. Brechet, F. Bruckert, M. Weidenhaupt, *Bull Pol Acad Sci-Te.* **2010**, 58, 303
- [10] B. Carpentier, O. Cerf, *J. Appl. Microbiol.* **1993**, 75, 499
- [11] L. Faxälv, T. Ekblad, B. Liedberg, T.L. Lindahl, *Acta Biomater.* **2010**, 6, 2599
- [12] M. Zhou, H. Liu, A. Venkiteshwaran, J. Kilduff, D.G. Anderson, R. Langer, G. Belfort, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 693
- [13] E. Ostuni, R.G. Chapman, R.E. Holmlin, S. Takayama, G.M. Whitesides, *Langmuir* **2001**, 17, 5605
- [14] R.F. Piola, J.I. McDonald, *Mar. Pollut. Bull.* **2012**, 64, 1766
- [15] R.G.M. Van der Sman, H.M. Vollebregt, A. Mepschen, T.R. Noordman, *J. Membrane Sci.* **2012**, 396, 22
- [16] I.M. Wojak-Cwik, V. Hintze, M. Schnabelrauch, S. Moeller, P. Dobrzynski, E. Pamula, D. Scharnweber, *J. Biomed. Mater. Res. A* **2013**, 101, 3109
- [17] S. Levenberg, R. Langer, *Curr. Top. Dev. Biol.* **2004**, 61, 113
- [18] J. Davila, D. Toulemon, T. Garnier, A. Garnier, B. Senger, J.C. Voegel, P. Mesini, P. Schaaf, F. Boulmedais, L. Jierry, *Langmuir* **2013**, 29, 7488
- [19] I. Haller, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 8050
- [20] H.-D. Jakubke, H. Jeschkeit: Aminosäuren, Peptide, Proteine, *Verlag Chemie* **1982**
- [21] X. Huang, M.J. Wirth, *Macromolecules* **1999**, 32, 1694
- [22] G.E. Poirier, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1117
- [23] I. Langmuir, *T. Farad. Soc.* **1920**, 15, 62
- [24] K.B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 495
- [25] K.B. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 57, 1007
- [26] G.G. Roberts, *Contemp. Phys.* **1984**, 25, 109
- [27] K. Ariga: Organized Organic Ultrathin Films, *John Wiley & Sons* **2013**
- [28] W.C. Bigelow, D.L. Pickett, W.A. Zisman, *J. Colloid. Sci.* **1946**, 1, 513
- [29] L. Netzer, R. Iscovici, J. Sagiv, *Thin Solid Films* **1983**, 99, 235
- [30] S.R. Wasserman, Y.T. Tao, G.M. Whitesides, *Langmuir* **1989**, 5, 1074
- [31] J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 92
- [32] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1533
- [33] A. Ulman: An introduction to ultrathin organic films, *Academic Press* **1991**
- [34] M.D. Porter, T.B. Bright, D.L. Allara, C.E. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3559
- [35] C.D. Bain, E.B. Troughton, Y.T. Tao, J. Evall, G.M. Whitesides, R.G. Nuzzo, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 321

- [36] U. Schmelmer, R. Jordan, W. Geyer, W. Eck, A. Götzhäuser, M. Grunze, A. Ulman, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 577
- [37] M. Steenackers, A. Küller, N. Ballav, M. Zharnikov, M. Grunze, R. Jordan, *Small* **2007**, *3*, 1764
- [38] T. Wu, K. Efimenko, J. Genzer, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9394
- [39] B.R. Coad, T. Bilgic, H.A. Klok, *Langmuir* **2014**, *30*, 8357
- [40] W.J. Brittain, S. Minko, *J. Polym. Sci. A1* **2007**, *45*, 3505
- [41] R. Advincula, W.J. Brittain, K. Caster, J. Ruhe: Polymer Brushes, *Wiley-VCH* **2004**
- [42] Y. Lyatskaya, A.C. Balazs, *Macromolecules* **1998**, *31*, 6676
- [43] S.T. Milner, T.A. Witten, M.E. Cates, *Macromolecules* **1988**, *21*, 2610
- [44] S.T. Milner, *Science* **1991**, *251*, 905
- [45] S. Edmondson, V.L. Osborne, W.T.S. Huck, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 14
- [46] H. Wang, H.R. Brown, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1095
- [47] J.R. Nair, A. Chiappone, M. Destro, L. Jabbour, G. Meligrana, C. Gerbaldi, *Membranes* **2012**, *2*, 687
- [48] T. Otsu, M. Yoshida, *Macromol. Rapid Commun.* **1982**, *3*, 127
- [49] J. Chiefari, Y.K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T.P. Le, R.T. Mayadunne, G.F. Meijis, C.L. Moad, G. Moad, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559
- [50] L. Tebben, A. Studer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5138
- [51] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614
- [52] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721
- [53] K. Matyjaszewski, *Curr. Opin. Solid St. M.* **1996**, *1*, 769
- [54] T. Zhang, Y. Du, F. Müller, I. Amin, R. Jordan, *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 2726
- [55] G. Mino, S. Kaizerman, *J. Polym. Sci.* **1958**, *31*, 242
- [56] G. Mino, S. Kaizerman, E. Rasmussen, *J. Polym. Sci.* **1959**, *38*, 393
- [57] N. Tsubokawa, K. Maruyama, Y. Sone, M. Shimomura, *Polym. J.* **1989**, *21*, 475
- [58] H. Wang, M. Peng, J. Zheng, P. Li, *J. Colloid. Interface Sci.* **2008**, *326*, 151
- [59] Merck, *Patent* **1988**, *DE3811042A1*
- [60] W.D. Lubell, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4297
- [61] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 2982
- [62] H. Leuchs, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, *39*, 857
- [63] H.R. Kricheldorf, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2006**, *45*, 5752
- [64] D. Zhang, S.H. Lahasky, L. Guo, C.U. Lee, M. Lavan, *Macromolecules* **2012**, *45*, 5833
- [65] R.N. Zuckermann, *Biopolymers* **2011**, *96*, 545
- [66] R.N. Zuckermann, R.J.M. Kerr, S.B. Kent, W.H. Moos, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10656
- [67] R. Luxenhofer, C. Fetsch, A. Grossmann, *J. Polym. Sci. A1* **2013**, *51*, 2731
- [68] S.G. Waley, J. Watson, *P. Roy. Soc. A-Math. Phys.* **1949**, *199*, 499
- [69] D.G. Ballard, C.H. Bamford, *Nature* **1953**, *4365*, 907
- [70] C. Fetsch, A. Grossmann, L. Holz, J.F. Nawroth, R. Luxenhofer, *Macromolecules* **2011**, *44*, 6746
- [71] C. Fetsch, R. Luxenhofer, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33*, 1708
- [72] C. Fetsch, R. Luxenhofer, *Polymers* **2013**, *5*, 112
- [73] L. Guo, J. Li, Z. Brown, K. Ghale, D. Zhang, *Biopolymers* **2011**, *96*, 596
- [74] S.H. Lahasky, W.K. Serem, L. Guo, J.C. Garno, D. Zhang, *Macromolecules* **2011**, *44*, 9063
- [75] L. Guo, D. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 18072

- [76] J.W. Robinson, C. Secker, S. Weidner, H. Schlaad, *Macromolecules* **2013**, *46*, 580
- [77] J.W. Robinson, H. Schlaad, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7835
- [78] C. Fetsch, A. Grossmann, L. Holz, J.F. Nawroth, R. Luxenhofer, *Macromolecules* **2011**, *44*, 6746
- [79] H.R. Kricheldorf:  $\alpha$ -Aminoacid-N-Carboxyanhydrides and Related Materials, *Springer* **1987**
- [80] M. Szwarc, *Nature* **1956**, *178*, 1168
- [81] S.M. Miller, R.J. Simon, S. Ng, R.N. Zuckermann, J.M. Kerr, W.H. Moos, *Drug Develop. Res.* **1995**, *35*, 20
- [82] V.V. Tsukruk, M.D. Foster, D.H. Reneker, A. Schmidt, W. Knoll, *Langmuir* **1993**, *9*, 3538
- [83] S. Machida, T.I. Urano, K. Sano, Y. Kawata, K. Sunohara, H. Sasaki, M. Yoshiki, Y. Mori, *Langmuir* **1995**, *11*, 4838
- [84] J.K. Whitesell, H.K. Chang, *Science* **1993**, *261*, 73
- [85] Y.-C. Chang, C.W. Frank, *Macromol. Symp.* **1997**, *118*, 641
- [86] H. Wieringa, A. Siesling, P.F.M. Geurts, J. Werkman, J. Vorenkamp, V. Erb, M. Stamm, J. Schouten, *Langmuir* **2001**, *17*, 6477
- [87] H. Wieringa, A. Siesling, J. Werkman, J. Angerman, J. Vorenkamp, J. Schouten, *Langmuir* **2001**, *17*, 6485
- [88] H. Wieringa, A. Siesling, J. Werkman, J. Vorenkamp, J. Schouten, *Langmuir* **2001**, *17*, 6491
- [89] Y.C. Chang, C.W. Frank, *Langmuir* **1998**, *14*, 326
- [90] N.H. Lee, L.M. Christensen, C.W. Frank, *Langmuir* **2003**, *19*, 3525
- [91] N.H. Lee, C.W. Frank, *Langmuir* **2003**, *19*, 1295
- [92] W. Zheng, C.W. Frank, *Langmuir* **2009**, *26*, 3929
- [93] W. Hickel, G. Duda, M. Jurich, T. Kroehl, K. Rochford, G.I. Stegeman, J.D. Swalen, G. Wegner, W. Knoll, *Langmuir* **1990**, *6*, 1403
- [94] T. Jaworek, *Science* **1998**, *279*, 57
- [95] A. Heise, H. Menzel, H. Yim, M.D. Foster, R.H. Wieringa, A.J. Schouten, V. Erb, M. Stamm, *Langmuir* **1997**, *13*, 723
- [96] K.H.A. Lau, C. Ren, S.H. Park, I. Szleifer, P.B. Messersmith, *Langmuir* **2012**, *28*, 2288
- [97] K.H.A. Lau, C. Ren, T.S. Sileika, S.H. Park, I. Szleifer, P.B. Messersmith, *Langmuir* **2012**, *28*, 16099
- [98] A.R. Statz, J. Kuang, C. Ren, A.E. Barron, I. Szleifer, P.B. Messersmith, *Biointerphases* **2009**, *4*, 22
- [99] A.R. Statz, A.E. Barron, P.B. Messersmith, *Soft Matter* **2008**, *4*, 131
- [100] J. Wang, M.I. Gibson, R. Barbey, S.-J. Xiao, H.-A. Klok, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 845
- [101] A.R. Statz, R.J. Meagher, A.E. Barron, P.B. Messersmith, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7972
- [102] S.I. Jeon, J.D. Andrade, *J. Colloid. Interface Sci.* **1991**, *142*, 159
- [103] H. Chen, L. Yuan, W. Song, Z. Wu, D. Li, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 1059
- [104] W. Senaratne, L. Andruzzi, C.K. Ober, *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 2427
- [105] M. Mrksich, *Cell. Mol. Life Sci.* **1998**, *54*, 653
- [106] M. Mrksich, G.M. Whitesides, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **1996**, *25*, 55
- [107] A. Sadana, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1799
- [108] H. Chen, L. Yuan, W. Song, Z. Wu, D. Li, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 1059
- [109] B. Meyer, *Int. Biodeter. Biodegr.* **2003**, *51*, 249

- [110] S. Dobretsov, H.U. Dahms, P.Y. Qian, *Biofouling* **2006**, 22, 43
- [111] R.G. Chapman, E. Ostuni, S. Takayama, R.E. Holmlin, L. Yan, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 8303
- [112] C. Rodriguez-Emmenegger, E. Brynda, T. Riedel, M. Houska, V. Šubr, A.B. Alles, E. Hasan, J.E. Gautrot, W.T. Huck, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, 32, 952
- [113] M. Amiji, K. Park, *J. Biomat. Sci-Polym. E.* **1993**, 4, 217
- [114] A. Hucknall, S. Rangarajan, A. Chilkoti, *Adv. Mater.* **2009**, 21, 2441
- [115] G.R. Llanos, M.V. Sefton, *J. Biomat. Sci-Polym. E.* **1993**, 4, 381
- [116] M.C. Woodle, K.K. Matthay, M.S. Newman, J.E. Hidayat, L.R. Collins, C. Redemann, F.J. Martin, D. Papahadjopoulos, *BBA-Biomembranes* **1992**, 1105, 193
- [117] A. Abuchowski, J.R. McCoy, N.C. Palczuk, T. Van Es, F.F. Davis, *J. Biol. Chem.* **1977**, 252, 3582
- [118] C.W. McGary, *J. Polym. Sci.* **1960**, 46, 51
- [119] J.K. Armstrong, G. Hempel, S. Koling, L.S. Chan, T. Fisher, H.J. Meiselman, G. Garratty, *Cancer* **2007**, 110, 103
- [120] T. Ishida, M. Ichihara, X. Wang, K. Yamamoto, J. Kimura, E. Majima, H. Kiwada, *J. Control. Release* **2006**, 112, 15
- [121] A.A. Van der Eijk, J.M. Vrolijk, B.L. Haagmans, *New Engl. J. Med.* **2006**, 354, 1323
- [122] D.A. Herold, K. Keil, D.E. Bruns, *Biochem. pharmacol.* **1989**, 38, 73
- [123] N. Zhang, T. Pompe, I. Amin, R. Luxenhofer, C. Werner, R. Jordan, *Macromol. Biosci.* **2012**, 12, 926
- [124] N. Zhang, T. Pompe, R. Luxenhofer, C. Werner, R. Jordan, *Polym. Preprints* **2012**, 53, 301
- [125] B. Pidhatika, M. Rodenstein, Y. Chen, E. Rakhmatullina, A. Mühlebach, C. Acikgöz, M. Textor, R. Konradi, *Biointerphases* **2012**, 7, 1
- [126] R. Konradi, C. Acikgoz, M. Textor, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, 33, 1663
- [127] J. Ulbricht, R. Jordan, R. Luxenhofer, *Biomaterials* **2014**, 35, 4848
- [128] R. Chelmowski, S.D. Köster, A. Kerstan, A. Prekelt, C. Grunwald, T. Winkler, N. Metzler-Nolte, A. Terfort, C. Wöll, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 14952
- [129] B. Atmaja, J.N. Cha, C.W. Frank, *Langmuir* **2009**, 25, 865
- [130] J.O. Hardesty, L. Cascão-Pereira, J.T. Kellis, C.R. Robertson, C.W. Frank, *Langmuir* **2008**, 24, 13944
- [131] W.J. Cantwell, J. Morton, *Composites* **1991**, 22, 347
- [132] T.S. Gill, M. Xanthos, *J. vinyl. Addit. Techn.* **1996**, 2, 248
- [133] N.S. Murthy, A.M. Kotliar, J.P. Sibilia, W. Sacks, *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, 31, 2569
- [134] R. Socher, B. Krause, S. Hermasch, R. Wursche, P. Pötschke, *Compos. Sci. Technol.* **2011**, 71, 1053
- [135] R.J. Petersen, *J. Membrane Sci.* **1993**, 83, 81
- [136] S. Gupta, M. Agrawal, M. Conrad, N.A. Hutter, P. Olk, F. Simon, L.M. Eng, M. Stamm, R. Jordan, *Adv. Funct. Mater.* **2010**, 20, 1756
- [137] R. Ghosh Chaudhuri, S. Paria, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 2373
- [138] Q. Zhang, I. Lee, J.B. Joo, F. Zaera, Y. Yin, *Accounts Chem. Res.* **2013**, 46, 1816
- [139] J. Liu, S.Z. Qiao, J.S. Chen, X.W. Lou, X. Xing, G.Q. Lu, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 12578
- [140] R. Hayes, A. Ahmed, T. Edge, H. Zhang, *J. Chromatogr. A.* **2014**, 1357, 36
- [141] A. Ahmed, P. Myers, H. Zhang, *Langmuir* **2014**, 30, 12190
- [142] W. Lan, S. Li, J. Xu, G. Luo, *Langmuir* **2011**, 27, 13242
- [143] G. Guiochon, F. Gritti, *J. Chromatogr. A.* **2011**, 1218, 1915
- [144] H. Dong, J.D. Brennan, *J. Colloid. Interface Sci.* **2014**, 437C, 50

- [145] H. Dong, J.D. Brennan, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 1207
- [146] M.E. Welch, C.K. Ober, *ACS Macro Letters* **2013**, 2, 241
- [147] R.R. Patil, S. Turgman-Cohen, J. Šrogl, D. Kiserow, J. Genzer, *Langmuir* **2015**, 31, 2372
- [148] J.-B. Kim, W. Huang, M.L. Bruening, G.L. Baker, *Macromolecules* **2002**, 35, 5410
- [149] J.-B. Kim, M.L. Bruening, G.L. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7616
- [150] D.M. Jones, A.A. Brown, W.T. Huck, *Langmuir* **2002**, 18, 1265
- [151] Y. Tsujii, M. Ejaz, K. Sato, A. Goto, T. Fukuda, *Macromolecules* **2001**, 34, 8872
- [152] N. Gangloff, C. Fetsch, R. Luxenhofer, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, 34, 997
- [153] M. Ejaz, S. Yamamoto, K. Ohno, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules* **1998**, 31, 5934
- [154] M. Husseman, E.E. Malmström, M. McNamara, M. Mate, D. Mecerreyes, D.G. Benoit, J.L. Hedrick, P. Mansky, E. Huang, T.P. Russell, *Macromolecules* **1999**, 32, 1424
- [155] R. Jordan, A. Ulman, J.F. Kang, M.H. Rafailovich, J. Sokolov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1016
- [156] T. Young, *Phil. Trans. R. Soc.* **1805**, 95, 65
- [157] Circular.Polarization.Circularly.Polarized.LightWith.ComponentsRight.Handed.svg, *Wikimedia Commons*, 20.07.2013
- [158] H.G. Tompkins, E.A. Irene: Handbook of Ellipsometrie, *Elsevier* **2005**
- [159] E. Riedel, C. Janiak: Anorganische Chemie, *De Gruyter*, **2011**
- [160] E. Kretschmann, *Zeitschrift für Physik.* **1971**, 241, 313
- [161] E. Kretschmer, G. Busch: SPR Handbuch, *Technische Universität Dresden* **2003**
- [162] W.W. Coblenz, *Physical Review (Series I)* **1905**, 20, 273
- [163] W.W. Coblenz, *Physical Review (Series I)* **1905**, 20, 337
- [164] J.J. Van Deemter, F.J. Zuiderweg, A.V. Klinkenberg, *Chem. Eng. Sci.* **1956**, 5, 271
- [165] E.T. Vandenberg, L. Bertilsson, B. Liedberg, K. Uvdal, R. Erlandsson, H. Elwing, I. Lundström, *J. Colloid. Interf. Sci.* **1991**, 147, 103
- [166] B. Kannan, D.A. Higgins, M.M. Collinson, *Langmuir* **2012**, 28, 16091
- [167] J.A. Howarter, J.P. Youngblood, *Langmuir* **2006**, 22, 11142
- [168] N. Balachander, C.N. Sukenik, *Langmuir* **1990**, 6, 1621
- [169] I. Dimitrov, H. Schlaad, *Chem. Commun.* **2003**, 2944
- [170] M. Schiffmann, R. Luxenhofer, *Polym. Preprints* **2012**, 53, 314
- [171] A. Kumar, G.M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 63, 2002
- [172] T. Chen, R. Jordan, S. Zauscher, *Small* **2011**, 7, 2148
- [173] Y. Xia, D. Qin, G.M. Whitesides, *Adv. Mater.* **1996**, 8, 1015
- [174] J.M. Walker, *Basic Protein and Peptide Protocols* **1994**, 321
- [175] O. Klykov, M.G. Weller, *Anal. Methods* **2015**, 7, 6443
- [176] R.B. Mujumdar, L.A. Ernst, S.R. Mujumdar, C.J. Lewis, A.S. Waggoner, *Bioconjugate Chem.* **1993**, 4, 105
- [177] <http://www.fluorophores.tugraz.at>, abgerufen am 04.02.2015
- [178] M.F. Pittenger, A.M. Mackay, S.C. Beck, R.K. Jaiswal, R. Douglas, J.D. Mosca, M.A. Moorman, D.W. Simonetti, S. Craig, D.R. Marshak, *Science* **1999**, 284, 143
- [179] Grace Davison Engineered Materials, LUDOX® Technical Information, **2007**
- [180] M.G. Opferman, R.D. Coalson, D. Jasnow, A. Zilman, *Langmuir* **2013**, 29, 8584
- [181] D. Lee, D. Omolade, R.E. Cohen, M.F. Rubner, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 1427
- [182] J.L. Cumming, D.W. Hawker, C. Matthews, H.F. Chapman, K. Nugent, *Toxicol. Environ. Chem.* **2010**, 92, 1595
- [183] L. Escobar-Ferrand, D. Li, D. Lee, C.J. Durning, *Langmuir* **2014**, 30, 5545

- [184] U.U. Ghosh, M. Chakraborty, A.B. Bhandari, S. Chakraborty, S. DasGupta, *Langmuir* **2015**, 31, 6001
- [185] Y. Chen, J.Z. Chen, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **2012**, 50, 21
- [186] S. Ding, J.A. Floyd, K.B. Walters, *J. Polym. Sci. A1* **2009**, 47, 6552
- [187] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid. Interf. Sci.* **1968**, 26, 62
- [188] A. Beganskienė, V. Sirutkaitis, M.E. Kurtinaitiene, R. Remigijus, A. Kareiva, *Mater. Sci.* **2004**, 10, 287
- [189] S. Gauthier, D. Duchesne, A. Eisenberg, *Macromolecules* **1987**, 20, 753
- [190] P. Lenka, L. Jan, Š. Petr, *E-Polymers* **2013**, 10, 706
- [191] N. Pureskiy, L. Ionov, *Langmuir* **2011**, 27, 3006
- [192] Z. Liu, S. Zhu, Y. Li, Y. Li, P. Shi, Z. Huang, X. Huang, *Polym. Chem.* **2015**, 6, 311
- [193] A. Wittemann, M. Drechsler, Y. Talmon, M. Ballauff, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9688
- [194] J. Vörös, *Biophys. J.* **2004**, 87, 553
- [195] J.A. Howarter, J.P. Youngblood, *Langmuir* **2006**, 22, 11142
- [196] E.T. Vandenberg, L. Bertilsson, B. Liedberg, K. Uvdal, R. Erlandsson, H. Elwing, I. Lundström, *J. Colloid. Interf. Sci.* **1991**, 147, 103
- [197] M. Théry, M. Piel, *Cold Spring Harb. Protoc.* **2009**, doi:10.1101/pdb.prot5255
- [198] K. Hynes, D. Menicanin, S. Gronthos, P.M. Bartold, *Periodontol. 2000* **2012**, 59, 203
- [199] U. Schmelmer, A. Paul, A. Küller, R. Jordan, A. Gölzhäuser, M. Grunze, A. Ulman, *Macromol. Symp.* **2004**, 217, 223
- [200] R.J. Archer, *J. Electrochem. Soc.* **1957**, 104, 619
- [201] M. Ballauf, O. Borisov, *Curr. Opin. Colloid In.* **2006**, 11, 316



# Erklärung

---

Diese Arbeit wurde an der Professur für Makromolekulare Chemie in der Fachrichtung Chemie der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden in der Zeit von Mai 2010 bis Oktober 2015 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Rainer Jordan angefertigt.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Dresden \_\_\_\_\_, \_\_\_\_\_